

1. *Ueber die Erregung von Electricität und
Wärme in Electrolyten;
von Max Planck.*

Einleitung.

Während unsere Kenntnisse über die Electricitätsleitung in Metallen noch derartig unsicher sind, dass bekanntlich noch heutzutage gänzlich verschiedenartige Anschauungen nebeneinander Platz haben, ist in neuerer Zeit ein bis ins einzelne gehender Einblick in die entsprechenden Vorgänge bei electrolytischen Leitern möglich geworden. Diesen Fortschritt verdankt man in erster Linie den Untersuchungen von F. Kohlrausch über das Leitungsvermögen wässriger Lösungen in Verbindung mit den Hittorf'schen Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen. Danach lässt sich, wie F. Kohlrausch¹⁾ gezeigt hat, sowohl die absolute Geschwindigkeit der Ionen in einem bestimmten Strome berechnen, als auch ihre Beweglichkeit, d. h. die Geschwindigkeit, welche ein g Ion in wässriger Lösung unter Einwirkung der mechanischen Kraft 1 besitzt, wobei nur vorausgesetzt ist, dass die Leitung der Electricität gar nicht durch das Wasser, sondern allein durch die nach dem Faraday'schen Gesetz mit constanten Ladungen wandernden Ionen, und zwar durch alle gleichmässig, besorgt wird. Letztere Annahme ist von Arrhenius²⁾ dahin modifizirt worden, dass von den Molekülen der gelösten Stoffe nur ein bestimmter

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 199. 1879.

2) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 631. 1887.

Bruchtheil: die in ihre Ionen dissociirten an der Electricitätsleitung theiluehmen; dann erklärt sich die Zunahme des molecularen Leitungsvermögens mit der Verdünnung nicht durch eine vermehrte Beweglichkeit, sondern durch die vermehrte Anzahl der leitenden Ionen. Das daraus entstehende Abhängigkeitsgesetz des Leitungsvermögens von der Verdünnung ist namentlich von Ostwald¹⁾ eingehend bestätigt worden. Am einfachsten werden alle Verhältnisse für unendlich verdünnte Lösungen, da in ihnen alle gelösten Moleküle dissociirt sind und sich daher jedenfalls gleichmässig an der Electricitätsleitung betheiligen. An das Verhalten unendlich verdünnter Lösungen werden sich also auch weiterhin die sichersten Schlüsse knüpfen lassen. Die folgenden Untersuchungen sind deshalb ebenfalls auf solche beschränkt, wenn freilich dadurch nur eine Annäherung an die wirklichen Verhältnisse erzielt wird.

Während so die Kräfte und Bewegungsvorgänge innerhalb einer gleichmässig concentrirten, von einem Strom durchflossenen Lösung der Berechnung im einzelnen zugänglich gemacht worden sind, werden die Erscheinungen bei ungleichmässig concentrirten Lösungen durch das Hinzutreten der Diffusion wesentlich complicirter. Indessen auch hier scheint ein Einblick in die Mechanik der Ionen ermöglicht zu werden durch die Berücksichtigung des von van't Hoff²⁾ in die Theorie der Lösungen eingeführten osmotischen Druckes, der vollständig den Gasgesetzen gehorcht und zwischen den Ionen einer jeden Art als Partialdruck wirkend anzunehmen ist.

Nernst hat nämlich lediglich aus dem Zusammenwirken der osmotischen Partialdrücke und der von den Ladungen der Ionen ausgehenden electrostatischen Kräfte, unter Benutzung der bekannten Beweglichkeiten der Ionen, nicht nur die absoluten Diffusionscoefficienten in sehr bemerkenswerther Uebereinstimmung mit den directen Beobachtungen berechnet³⁾, sondern auch für die in ungleichmässig concentrirten Lösungen auftretenden electricischen Spannungsdifferenzen

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 36. 1888.

2) van't Hoff, Svenska Vet.-Akad. Handlingar. 21. Nr. 17. 1886.

3) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 613. 1888.

Ausdrücke abgeleitet¹⁾, die mit allen Erfahrungen, sowie auch mit der von H. v. Helmholtz²⁾ entwickelten Theorie der Concentrationsketten in vollständigem Einklang stehen.

Die Wirksamkeit der electrostatischen Kräfte wurde von Nernst durch die Annahme in Rechnung gebracht, dass im Innern der Lösung gar keine freie Electricität auftreten darf; dadurch sind in der That jene Kräfte bestimmt. Diese Annahme entspricht zwar sehr angenähert den Gesetzen der Electrostatik, und reicht auch für die von Nernst verfolgten Zwecke vollständig aus; aber genau wäre sie nur dann, wenn die Ladungen der Ionen, electrostatisch gemessen, unendlich gross wären. Da nun die Ionen allerdings sehr grosse, aber doch angebbare electrostatische Ladungen besitzen, so folgt, dass, ehe die electricischen Kräfte in Wirklichkeit treten können, im allgemeinen eine endliche bestimmbare Menge freier Electricität sich in der Lösung gebildet haben muss.

Es schien mir daher von Interesse, zu untersuchen, zu welchen Folgerungen unter den geschilderten Gesichtspunkten eine strengere Durchführung der bekannten Principien der Electrostatik und der Hydrodynamik nöthigt für den allgemeineren Fall einer zugleich von beliebigen galvanischen Strömen durchflossenen Lösung mehrerer Electrolyte. Die Resultate sind in der nachfolgenden Arbeit mitgetheilt; ausser der Diffusion und der Electricitätserregung sind noch die Wärmewirkungen behandelt, für welche das Energieprincip zu eigenthümlichen Schlüssen Veranlassung gibt.

§ 1. Wanderung der Ionen und der Electricität.

Wir betrachten im Folgenden eine wässrige Lösung beliebiger binärer Electrolyte von gleichmässiger Temperatur³⁾, aber ungleichmässiger Concentration. Die Verdünnung soll allenthalben so weit getrieben sein, dass auf das Verhalten der nichtdissociirten Moleküle keine Rücksicht genommen zu

1) W. Nernst, *ibid.* 4. p. 129. 1889.

2) H. v. Helmholtz, *Berl. Ber.* vom 26. Nov. 1877.

3) Die unten mitgetheilten Zahlenbeispiele beziehen sich sämmtlich auf die Temperatur 18°.

werden braucht. Bekanntlich ist dieser Zustand um so näher erreicht, je langsamer die molekulare Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung noch wächst.

Die Zusammensetzung der Lösung in irgend einem Augenblick ist bekannt, wenn die osmotischen Drucke $p, p', p'' \dots$ aller positiven Ionenarten, sowie die $q, q', q'' \dots$ der negativen Ionenarten in jedem Raumpunkt x, y, z gegeben sind. Jede Ungleichmässigkeit eines dieser Partialdrucke liefert eine Kraft, welche das betreffende Ion von höherem zu tieferem Druck zu treiben sucht. Ausserdem kommen nur noch in Betracht die anziehenden und abstossenden Kräfte, welche von den freien Electricitäten innerhalb und ausserhalb der Lösung nach den allgemeinen Gesetzen der Electrostatik auf die electrischen Ladungen der Ionen ausgeübt werden.

Nun befinden sich in dem Raumelement $d\tau$ $(p/R)d\tau$ positive gr. Ionen der ersten Art, wobei R den osmotischen Druck eines gr. Ions im Volumen 1 bezeichnet, eine von der Natur des Ions unabhängige Constante.¹⁾ Auf diese Ionen wirkt die osmotische Kraft in irgend einer beliebig angenommenen Richtung v mit der Componente $-(\partial p / \partial v) d\tau$, ferner die electrische Kraft in derselben Richtung mit der Componente $-(\partial q / \partial v) \cdot \epsilon \cdot (p/R) d\tau$, wenn q die Potentialfunction der gesammten freien Electricitäten, ϵ die electrische Ladung eines positiven gr. Ions bezeichnet.²⁾ Dann wirkt im Ganzen auf ein einzelnes Ion in der Richtung v die Kraftcomponente $-(R/p)(\partial p / \partial v) - \epsilon(\partial q / \partial v)$. Nun mögen die Beweglichkeiten der einzelnen Ionenarten, d. h. die Geschwindigkeit, welche ein gr. Ion unter Einwirkung der mechanischen Kraft 1 in dem Lösungsmittel annimmt, mit $u, u', u'' \dots$ für die positiven

1) R ist proportional der absoluten Temperatur. Bei 18° , wofür F. Kohlrausch die unten zu benutzenden Beweglichkeiten der Ionen bestimmte, ist R nach dem Gesetze von Boyle-Gay-Lussac-Avogadro $2,414 \cdot 10^{10} [C^2 S^{-2} H]$. Dem Dimensionsausdruck im C.-G.-S.-System ist hier, wie im Folgenden, das Zeichen der Einheit des Aequivalentgewichtes beigefügt, damit man übersicht, ob und wie sich die Bedeutung der Zahl ändert, wenn man von $H = 1$ zu anderen Einheiten übergeht. Dies Verfahren ist zur Controle mancher Gleichungen nützlich.

2) Im electromagnetischen Maasse ist $\epsilon = 9628 [C^2 G^{-1/2} H]$. Natürlich ist q dann auch in electromagnetischem Maasse auszudrücken.

Ionen, und mit $v, v', v''\dots$ für die negativen Ionen bezeichnet werden¹⁾; dann ergibt sich die v -Komponente der Geschwindigkeit der betrachteten positiven Ionen durch Multiplication der obigen Kraft mit u , und schliesslich, da die im Volumen 1 enthaltene Anzahl dieser Ionen p/R ist, diejenige Anzahl der positiven Ionen erster Art, welche im Zeitelement dt durch ein Flächenelement $d\sigma$ nach der positiven Seite der Normalen v hindurchgeht, zu:

$$(1) \quad -u\left(\frac{\partial p}{\partial v} + \varepsilon \frac{p}{R} \frac{\partial q}{\partial v}\right) d\sigma dt.$$

Aehnliche Ausdrücke gelten für die übrigen Arten positiver Ionen mit den Partialdrücken $p', p''\dots$ und den Beweglichkeiten $u', u''\dots$, wobei die Grössen q, ε und R ihre Bedeutung durch alle Ausdrücke behalten. Dagegen lautet für die negativen Ionen mit dem Partialdruck q und der Beweglichkeit v der Ausdruck für die durch $d\sigma$ nach derselben Seite strömende Anzahl:

$$-v\left(\frac{\partial q}{\partial v} - \varepsilon \frac{q}{R} \frac{\partial p}{\partial v}\right) d\sigma dt$$

und ähnlich für die übrigen Arten.

Frage man nach der Gesammtzahl der (positiven und negativen) Ionen, welche in der Zeit dt das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung v passiren, so ergibt sich dieselbe durch Addition aller entsprechend gebildeten Ausdrücke. Man erhält hierfür, wenn man noch zur Abkürzung setzt:

$$U = up + u'p' + u''p'' + \dots$$

$$V = vq + v'q' + v''q'' + \dots$$

$$-\left\{ \frac{\partial (U+V)}{\partial v} + \frac{\varepsilon}{R} (U-V) \frac{\partial q}{\partial v} \right\} d\sigma \cdot dt.$$

Es bedeutet also:

$$(2) \quad -\left\{ \frac{\partial (U+V)}{\partial v} + \frac{\varepsilon}{R} (U-V) \frac{\partial q}{\partial v} \right\} = N,$$

die Gesammtzahl der Ionen, die in der Zeit 1 durch eine Fläche 1 nach der positiven Seite der Flächennormalen v hindurchgeht. Hierbei ist natürlich die Zahl der entgegengesetzt wandernden Ionen als negativ in Abzug gebracht.

1) Die u und v sind von der Dimension: $[SH^{-1}]$.

Andererseits erhält man für die durch $d\sigma$ hindurchgehende Electricitätsmenge, da jedes positive Ion die Ladung ϵ , jedes negative die Ladung $-\epsilon$ mit sich führt, den Ausdruck:

$$-\epsilon \left\{ \frac{\partial (U - V)}{\partial \nu} + \frac{\epsilon}{R} (U + V) \frac{\partial q}{\partial \nu} \right\} d\sigma \cdot dt,$$

sodass die Componente der specifischen Stromintensität in der Richtung ν dargestellt wird durch:

$$(3) \quad -\epsilon \left\{ \frac{\partial (U - V)}{\partial \nu} + \frac{\epsilon}{R} (U + V) \frac{\partial q}{\partial \nu} \right\} = J_\nu.$$

Schreibt man diese Gleichung in der Form:

$$(4) \quad J_\nu : \left[\frac{\epsilon^2}{R} (U + V) \right] = -\frac{\partial q}{\partial \nu} - \frac{R}{\epsilon} \frac{\frac{\partial (U - V)}{\partial \nu}}{U + V}$$

und vergleicht sie mit dem Ohm'schen Gesetz, so ergibt sich einmal, dass die specifische Leitfähigkeit der Lösung $= \epsilon^2/R \cdot (U + V)$, und ferner, dass in einer ungleichmässig concentrirten Lösung ausser dem Potentialgefälle noch eine andere, locale electromotorische Kraft wirksam ist, deren Grösse durch den letzten Ausdruck in obiger Gleichung gegeben wird. Daher muss im stromlosen Zustande ein bestimmtes Potentialgefälle auftreten.

§ 2. Vollständige Bewegungsgleichungen.

Die vorliegenden Gleichungen gestatten die Zahl der Ionen jeder Art zu berechnen, die im Zeitelement dt durch die 6 Seitenflächen eines Raumelements $d\tau = \partial x \partial y \partial z$ in dasselbe eintreten, und somit die zeitliche Aenderung der Concentration anzugeben. So liefert der Ausdruck (1) für die im ganzen eintretenden positiven Ionen der ersten Art in bekannter Bezeichnung die Anzahl:

$$u \cdot \left[\Delta p + \frac{\epsilon}{R} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial q}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(p \frac{\partial q}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(p \frac{\partial q}{\partial z} \right) \right) \right] d\tau \cdot dt.$$

Da nun im Raumelement $p/R \cdot d\tau$ Ionen vorhanden sind, so gibt der vorstehende Ausdruck die zeitliche Aenderung dieser Anzahl, und wir haben:

$$(5) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = u R \cdot \Delta p + u \epsilon \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial q}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(p \frac{\partial q}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(p \frac{\partial q}{\partial z} \right) \right]$$

und ähnliche Gleichungen für die übrigen positiven Ionen. Ebenso erhält man für die negativen Ionen erster Art die Gleichung:

$$(6) \quad \frac{\partial q}{\partial t} = v R \Delta q - v \varepsilon \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(q \frac{\partial q}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(q \frac{\partial q}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(q \frac{\partial q}{\partial z} \right) \right]$$

u. s. w. für die übrigen Arten.

Diese Differentialgleichungen gestatten mit Hülfe der Grenzbedingungen den ganzen Verlauf der Bewegung zu berechnen, falls die Potentialfunction φ als Function von xyz und t bekannt ist. Das ist aber im allgemeinen von vornherein nicht der Fall, vielmehr muss φ erst aus einer besonderen Differentialgleichung bestimmt werden. Bezeichnen wir nämlich mit ϱ die räumliche Dichtigkeit der freien Electricität (im electromagnetischen Maasse), so ist einerseits wegen der Ladungen der Ionen:

$$\varrho = \frac{e}{R} \cdot (p + p' + p'' + \dots - q - q' - q'' - \dots)$$

Andererseits aber haben wir die Identität¹⁾:

$$(7) \quad K \cdot \Delta \varphi = -4\pi c^2 \cdot \varrho,$$

worin K die Dielectricitätsconstante²⁾ des Wassers, c die nach Clausius so genannte kritische Geschwindigkeit³⁾ bezeichnet; mithin:

$$K \cdot \Delta \varphi = -4\pi c^2 \cdot (p + p' + \dots - q - q' - \dots) \cdot \frac{e}{R}.$$

Addirt man nun die Gleichungen (5) für alle positiven Ionenarten und subtrahirt davon die Gleichungen (6) der negativen Ionenarten, so ergibt sich durch Einführung von $\Delta \varphi$ auf der linken Seite:

$$(8) \quad -\frac{K}{4\pi c^2} \cdot \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} = \varepsilon \cdot \Delta (U - V) + \frac{e^2}{R} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x} \left\{ (U + V) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ (U + V) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right\} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ (U + V) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right\} \right].$$

Aus dieser Gleichung ist die Aenderung von $\Delta \varphi$ mit der Zeit zu berechnen, wenn die Werthe der osmotischen

1) Sind nämlich q_s und q_n Potentialfunction und Dichte im electrostatischen Maasse, so ist $K \cdot \Delta q_s = -4\pi \varrho_s$. Andererseits ist $\varphi = e \varrho_s$ und $\varrho_s = c \varrho$.

2) K etwa = 80 nach E. Cohn, Wied. Ann. 38. p. 42. 1889.

3) $c = 3 \cdot 10^{10} [CS^{-1}]$.

Partialdrucke, also auch U und V , sowie φ für irgend einen Anfangszustand im ganzen Raum gegeben sind. Mit Hülfe von φ lassen sich dann aus den obigen Gleichungen die Wanderungen der einzelnen Ionen zu jeder Zeit berechnen. Charakteristisch für die letzte Differentialgleichung ist aber der grosse Werth des Coëfficienten c^2 links im Nenner. Er hat zur Folge, dass sich $\Delta\varphi$ und somit auch φ bei beliebig gegebenem Anfangszustand ungeheuer schnell mit der Zeit ändert im Vergleich zu den Aenderungen der osmotischen Partialdrucke und der Concentrationen, d. h. es laden sich alle Theile der Lösung fast momentan mit freier Electricität. Sobald dies geschehen ist, d. h. sobald $\Delta\varphi$ sich nicht mehr sehr stark mit der Zeit ändert, wird die linke Seite der letzten Gleichung nahezu = 0 und wir erhalten eine Differentialgleichung für φ , in der die Zeit nicht mehr explicite vorkommt. Der ganze bei beliebig gegebenem Anfangszustand sich abspielende Process zerfällt also in zwei verschiedene Theile: den „Ladungsvorgang“ und den eigentlichen Diffusionsvorgang. Der erstere nimmt sehr kurze Zeit in Anspruch, sodass währenddessen die Concentrationen wesentlich als unverändert angesehen werden können; sein Ende ist erreicht, wenn φ überall den aus der folgenden Gleichung:

$$(9) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left[(U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[(U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right] + \frac{R}{\varepsilon} \cdot \Delta (U - V) = 0$$

hervorgehenden Werth angenommen hat. Von da ab erfolgt die Diffusion, indem φ beständig dieser Gleichung gehorcht und $\Delta\varphi$, sowie die electrischen Ladungen sich nur mehr langsam, nach Maassgabe der Concentrationen, ändern.

Wiewohl die Dauer des Ladungsvorgangs experimentell nicht festzustellen sein dürfte, so ist es doch von Interesse, dass wir aus der Theorie eine Vorstellung von der Grössenordnung dieser Zeit gewinnen, wie unten an einem einfachen Fall näher erörtert werden soll.

Wir beschäftigen uns zunächst immer nur mit dem langsamer verlaufenden Hauptvorgang, für welchen die letzte Gleichung gilt. Aus ihr geht sogleich durch Integration

über einen beliebigen Raum innerhalb der Lösung mit der Oberfläche $d\sigma$ und der inneren Normalen ν die Beziehung hervor:

$$\int d\sigma \cdot \left[(U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} + \frac{R}{\epsilon} \cdot \frac{\partial (U - V)}{\partial \nu} \right] = 0,$$

oder mit Benutzung von Gleichung (3):

$$\int d\sigma \cdot J_\nu = 0,$$

d. h. durch eine geschlossene Fläche strömt im ganzen keine Electricität ein oder aus. Ferner besagt die Gleichung (7), dass die Dichte φ der freien Electricität allenthalben sehr klein ist, von der Ordnung $1/c^2$ (im electrostatischen Maasse wäre sie von der Ordnung $1/c$), sodass die in einem Raumtheil enthaltenen positiven und negativen Ionen an Zahl sehr annähernd gleich sind. Also:

$$(10) \quad p + p' + p'' + \dots = q + q' + q'' + \dots$$

Diese Gleichung bildet bekanntlich den Ausgangspunkt der Nernst'schen Untersuchungen.

§ 3. Bestimmung der Potentialfunktion.

Wir wollen zunächst nachweisen, dass durch die Differentialgleichung (9) die Potentialfunction φ im ganzen Innern der Lösung bis auf eine additive Constante bestimmt wird, falls man die Zusammensetzung der Lösung, also auch U und V , allenthalben kennt und außerdem weiss, ob und welche Ströme von aussen in die Lösung eintreten. Letzteres ist der Fall, wenn für jedes Element der Oberfläche der Werth der specifischen Stromintensität J_ν gegeben ist; dies wollen wir daher annehmen. Die Werthe von J_ν an der Oberfläche sind nicht vollkommen beliebig, sondern müssen der vorletzten Gleichung des vorigen § genügen.

Hierdurch sind nun nach Gleichung (3) auch die Werthe von $\partial\varphi/\partial\nu$ an der ganzen Oberfläche gegeben.

Die Frage, ob unsere Differentialgleichung überhaupt immer eine Lösung zulässt, lässt sich ebenso wie für die speciellere Gleichung $\Delta\varphi = 0$ beantworten; dass aber diese Lösung bis auf eine additive Constante eindeutig ist, ergibt sich aus folgender Betrachtung: Es mögen die Functionen φ und φ' beides Lösungen der Aufgabe vorstellen. Setzen wir

dann $\varphi' - \varphi = \varphi_0$, so ist an der Oberfläche $\partial \varphi_0 / \partial \nu = 0$ und im Innern:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[(U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[(U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \right] = 0.$$

Daraus ergibt sich durch Umformung des folgenden über die ganze Lösung erstreckten Raumintegrals:

$$\begin{aligned} & \int d\tau (U + V) \cdot \left[\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \right)^2 \right] \\ &= - \int d\tau \varphi_0 \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[(U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \right] \right. \\ & \quad \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left[(U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \right] \right\} - \int d\sigma \cdot \varphi_0 \cdot (U + V) \frac{\partial \varphi_0}{\partial \nu} = 0 \end{aligned}$$

und, da $U + V$ wesentlich positiv, $\varphi_0 = \text{const.}$, wie zu beweisen war.

Durch die Potentialfunction φ ist natürlich auch die electrische Stromintensität, sowie die Dichtigkeit der freien Electricität in allen Punkten der Lösung eindeutig bestimmt. Die Dichtigkeit der Oberflächenladung hängt wesentlich mit von der Beschaffenheit der angrenzenden Körper ab, über die wir keine besondere Voraussetzung machen wollen. Hieraus geht nun aber auch der zeitliche Verlauf aller sich in der Lösung abspielender Processe eindeutig hervor. Denn wenn etwa für $t = 0$ alle osmotischen Partialdrucke, sowie für alle Zeiten die specifischen Stromintensitäten J_ν an der Oberfläche gegeben sind, so berechnet sich zunächst φ und dann aus den Gleichungen (5) und (6) die im Zeitelement dt eintretenden Änderungen der osmotischen Drucke. Dadurch ist dann wieder φ für das erste Zeitelement bestimmt, und so entwickelt sich der Vorgang eindeutig weiter. Man sieht ferner durch Vergleichung der Gleichungen (5) und (9) leicht ein, dass der Einfluss, welchen das Potentialgefälle auf die Bewegung der Ionen ausübt, von derselben Größenordnung ist, wie der aus der ungleichen Vertheilung des osmotischen Druckes resultirende.

Endlich führen wir noch einen einfachen, aber wichtigen Satz an, der zuerst von Nernst¹⁾ ausgesprochen und als das Superpositionsprincip der electromotorischen Wirkungen

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 4. p. 133. 1889.

bezeichnet worden ist. Offenbar bleiben alle zur Bestimmung der Bewegung dienenden Gleichungen ungeändert, wenn man in ihnen statt der Grössen $p, p' \dots q, q' \dots U, V, J$, die n -fachen Ausdrücke setzt, wo n eine beliebige constante positive Zahl bedeutet. Daraus folgt, dass eine Ver- n -fachung sämmtlicher Concentrationen, sowie der Dichte des von Aussen eintretenden Stromes keinerlei Aenderung der Potentialfunction, electricischen Dichte und der damit zusammenhängenden Grössen hervorbringt, und dass auch der ganze zeitliche Verlauf des eintretenden Prozesses sich einfach durch Multiplikation der obigen Grössen mit n ergibt, während die Werthe der Potentialfunction von dieser Veränderung nicht mit betroffen werden. Es ist jedoch hervorzuheben, dass dieser Satz nur für den Hauptvorgang, nicht auch zugleich für den Ladungsvorgang gilt; er würde also seine Bedeutung verlieren, wenn die kritische Geschwindigkeit c einen wesentlich kleineren Werth besäße.

§ 4. Wärmeerzeugung.

Richten wir unseren Blick nun auf den Umsatz der Energien, wie er in einer ungleichmässig concentrirten und von Strömen durchflossenen electrolytischen Lösung der betrachteten Art stattfindet, unter Benutzung der vorliegenden Gleichungen. Zunächst fragen wir nach den verschiedenen Energiearten, die hierbei möglicher Weise in Betracht kommen.

Im Innern der Lösung existirt erstens die von den Wirkungen der freien Electricitäten herrührende electrostatische Energie, die aber offenbar verschwindend klein ist. Denn ihre Grösse ist von der Ordnung $\rho^2 = \rho^2 c^2$, folglich, da ρ nach p. 169 von der Ordnung $1/c^2$ ist, hier nicht mehr in Betracht kommend.

Zweitens wäre zu berücksichtigen eine etwa vorhandene Energieart, die aus der Wechselwirkung zwischen Electricität und ponderabler Materie entspringt und die ich als „electromoleculare“ Energie bezeichnet habe. Aber auch diese fällt hier fort, weil die Ionen ihre electrichen Ladungen unverändert behalten. Drittens entfällt auch die potentielle moleculare Energie, weil alle Ionen beständig dissociirt

sind und sich unabhängig bewegen, sowie die kinetische Energie der geordneten Bewegung, welche die Quadrate der Ionengeschwindigkeiten enthält.

Es bleibt also zur Berücksichtigung übrig nur die Wärme. Alle Energievorgänge im Innern beschränken sich auf Wärmeerscheinungen, zu deren Berechnung wir jetzt übergehen. Dabei können wir auf doppelte Weise verfahren: entweder betrachten wir direct die sich in irgend einem Raumtheil der Lösung abspielenden Wärmevorgänge, oder wir untersuchen nur die Vorgänge an der Oberfläche des Raumes und benutzen dann den bekannten Satz, dass die Energieänderung eines Systems gemessen wird durch die von aussen in das System übergeführte Energie. Wir wollen beide Methoden nacheinander anwenden, zuerst die directere.

Durch die Beobachtung der Wirkungen eines Stromes, der durch einen gleichmässig concentrierten Electrolyten fliesst, ist festgestellt, dass im Innern desselben positive (Joule'sche) Wärme erzeugt wird, die ganz nach Art der Reibungswärme entsteht und daher gewöhnlich einer Reibung zwischen den bewegten Ionen und dem Lösungsmittel zugeschrieben wird. Den Thatsachen wird genügt, wenn die erzeugte Wärme gleich der Arbeit gesetzt wird, welche die bewegenden Kräfte an allen Ionen leisten. Diesen Satz müssen wir also auch in unserem allgemeineren Falle entsprechend zur Anwendung bringen, wo wir es ausser mit den electrostatischen, von dem Potentialgefälle herrührenden Kräften noch mit den osmotischen Druckdifferenzen zu thun haben, und zwar kann es bei der Berechnung der „Reibungswärme“ offenbar keinen Unterschied ausmachen, ob und zu welchem Betrage die bewegende Kraft electrischen oder osmotischen Ursprungs ist. Die Reibungswärme ist vielmehr stets gleich der Arbeit der ganzen bewegenden Kraft zu setzen, derselben Kraft, durch welche die Geschwindigkeit der Ionen bestimmt wird. Hier nach erhalten wir durch Multiplication der drei Kraftkomponenten mit den entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten, wie sie oben auf p. 164 f. berechnet worden sind, für die Reibungswärme, welche im Zeitelement dt von den im Raumelement $d\tau$ befindlichen positiven Ionen erster Art erzeugt wird, folgenden positiven Ausdruck:

$$\left[\left(\frac{R}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{R}{p} \frac{\partial p}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{R}{p} \frac{\partial p}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial q}{\partial z} \right)^2 \right] u \cdot \frac{p}{R} d\tau \cdot dt,$$

dem sich ähnlich gebildete für die übrigen positiven und für die negativen Ionen anschliessen. Die Summe aller dieser Ausdrücke ergibt die in der Zeit dt im Raumelement $d\tau$ erzeugte Reibungswärme.

Woher stammt nun aber diese Reibungswärme? Sie kann doch nur entweder auf Kosten einer anderen Energieart im Innern oder durch das Eintreten von äusseren Wirkungen entstehen. Im Falle einer gleichmässig concentrirten Lösung, wo die osmotischen Kräfte fehlen, wird die Joule'sche Wärme bekanntlich von den äusseren electrischen Kräften geliefert, welche die Electricität von höheren zu tieferen Potentialwerthen durch die Lösung treiben. Hier genügt aber diese electrische Arbeit im allgemeinen nicht, um die berechnete Wärme zu erklären, da die osmotischen Kräfte ebensowohl die Ionen in Bewegung setzen und Reibungswärme erzeugen. Solange wir also bei den gemachten Annahmen stehen bleiben, widerspricht die Berechnung der Wärme dem Energieprincip, und wir lassen in der Darstellung eine Lücke, die nothwendig ausgefüllt werden muss.

Nun ist es in der That möglich, durch eine neue, einfache Voraussetzung diese Lücke zu ergänzen, nämlich durch die Hypothese, dass die Analogie, die in dem Verhalten der gelösten Ionen mit dem der Moleküle eines Gases besteht, sich auch auf die Wärmeerzeugung durch Compression, resp. Dilatation erstreckt.

Wenn die Ionen durch den osmotischen Druck comprimirt werden, so entsteht hiernach ein der Compressionsarbeit äquivalenter Betrag von Wärme, und umgekehrt: durch Ausdehnung der Ionen unter Ueberwindung des osmotischen Druckes wird eine entsprechende Wärmemenge absorbiert.

Diese Annahme ergibt, wie im nächsten Paragraph gezeigt werden wird, eine vollständige Befriedigung des Energieprincips. Nach dem Gesagten ist es leicht, die „Compressionswärme“ in irgend einem Raumtheil der Lösung zu berechnen; man hat nur für jede Art von Ionen die Volumenverkleinerung mit ihrem osmotischen Partialdruck

zu multipliciren. So ergibt sich durch kurze Rechnung¹⁾ für die Compressionswärme, welche im Zeitelement dt von den im Raumelement $d\tau$ befindlichen positiven Ionen erster Art erzeugt wird, folgender Ausdruck:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{R \partial p}{p \partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{R \partial p}{p \partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{R \partial p}{p \partial z} \right) + \epsilon \mathcal{A} q \right] u p d\tau \cdot dt$$

u. s. w. für die übrigen positiven und für die negativen Ionenarten. Durch Summation erhält man die ganze Compressionswärme im Raumelement $d\tau$.

Durch Zusammenfassung der Ausdrücke für die Reibungswärme und Compressionswärme erhalten wir die ganze erzeugte Wärme, und zwar zunächst soweit sie von den positiven Ionen erster Art herrührt, durch Addition der beiden letzten Formeln:

$$\left\{ R \mathcal{A} p + 2\epsilon \left[\frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial q}{\partial y} + \frac{\partial p}{\partial z} \frac{\partial q}{\partial z} \right] + \epsilon^2 \frac{p}{R} \left[\left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z} \right)^2 \right] + \epsilon p \mathcal{A} q \right\} u d\tau \cdot dt.$$

Dies ergibt endlich für die ganze in der Zeit dt im Raumelement $d\tau$ erzeugte Wärme durch Addition über alle positiven und negativen Ionen den Ausdruck:

$$\left\{ R \mathcal{A} (U + V) + 2\epsilon \left[\frac{\partial q}{\partial x} \frac{\partial (U - V)}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial y} \frac{\partial (U - V)}{\partial y} + \frac{\partial q}{\partial z} \frac{\partial (U - V)}{\partial z} \right] + \frac{\epsilon^2}{R} (U + V) \left[\left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z} \right)^2 \right] + \epsilon (U - V) \mathcal{A} q \right\} d\tau \cdot dt.$$

Um die in einem endlichen Raum erzeugte Wärme W zu erhalten, hat man über alle Elemente $d\tau$ des Raumes zu integrieren. Das so entstehende Rauminintegral verwandelt sich aber unter Berücksichtigung der Gleichung (9) vollständig in folgendes Flächenintegral, zu erstrecken über alle Elemente $d\sigma$ der Oberfläche des Raumes mit der inneren Normalen ν :

$$W = -dt \cdot \int d\sigma \left[R \frac{\partial (U + V)}{\partial \nu} + \epsilon (U - V) \frac{\partial q}{\partial \nu} + \epsilon q \frac{\partial (U - V)}{\partial \nu} + \frac{\epsilon^2}{R} q (U + V) \frac{\partial q}{\partial \nu} \right].$$

1) Eine ausführlichere Darstellung erscheint um so weniger notwendig, weil dieselben Resultate im nächsten Paragraph auf kürzerem Wege gewonnen werden.

Statt dessen kann man einfacher schreiben, nach den Gleichungen (2) und (3):

$$W = dt \cdot \int d\sigma \cdot (R N_v + q J_v).$$

Die Bedeutung dieses Ausdrucks werden wir im nächsten Paragraph besprechen.

§ 5. Andere Berechnung der Wärmeerzeugung.

Nach dem Energieprincip muss die Energieveränderung, also in unserem Fall die Wärmeerzeugung in irgend einem Raumtheil der Lösung äquivalent sein dem Arbeitswerth der von aussen auf diesen Raum ausgeübten Wirkungen. Letztere bestehen aber in unserem Fall einmal in electrostatischer Arbeit, dadurch dass die Electricität im allgemeinen den Raum mit anderer Spannung verlässt, als sie ihn betritt, und ferner in osmotischer Arbeit, dadurch dass die Ionen des Raumes von dem osmotischen Druck comprimirt, resp. gegen ihn dilatirt werden. Beide Arten von Arbeiten finden an der ganzen Oberfläche des Raumes statt und lassen sich leicht angeben.

Die electrostatische Arbeit wird gemessen durch das Product der hindurchgegangenen Electricitätsmenge in den Betrag der electrischen Spannung, durch den dieselbe „hinabgesunken ist; dadurch erhalten wir, da „in der Zeit dt durch ein Oberflächenelement $d\sigma$ mit der inneren Normalen v die Electricitätsmenge $J_v d\sigma dt$ in den Raum eintritt, den Ausdruck:

$$dt \int J_v q d\sigma$$

als Betrag der electrostatischen Arbeit. Andererseits ergibt sich die osmotische Arbeit in dem Flächenelement $d\sigma$ für eine bestimmte Ionenart durch Multiplication des osmotischen Partialdruckes mit der Volumenverminderung des Raumes, welche durch die Bewegung der Ionen an dieser Stelle hervorgerufen wird. Letztere ist aber gleich dem Producte aus dt , $d\sigma$ und der Normalkomponente der Geschwindigkeit, die wir oben p. 165 berechnet haben. So erhalten wir für die osmotische Arbeit, die an den positiven Ionen der ersten Art geleistet wird:

$$p \cdot dt \cdot d\sigma \cdot \left(-\frac{R}{p} \frac{\partial p}{\partial \nu} - \epsilon \frac{\partial q}{\partial \nu} \right) u = -dt \cdot d\sigma \left(R \frac{\partial p}{\partial \nu} + \epsilon p \frac{\partial q}{\partial \nu} \right) u$$

und entsprechende Ausdrücke für die übrigen positiven Ionen. Für die negativen Ionen der ersten Art lautet die osmotische Arbeit:

$$-dt \cdot d\sigma \left(R \frac{\partial q}{\partial \nu} - \epsilon q \cdot \frac{\partial q}{\partial \nu} \right) v,$$

sodass wir schliesslich durch Addition die ganze osmotische Arbeit in der Form erhalten:

$$-dt \cdot d\sigma \left(R \frac{\partial (U + V)}{\partial \nu} + \epsilon (U - V) \frac{\partial r}{\partial \nu} \right) = dt \cdot d\sigma \cdot R \cdot N_v,$$

wobei N_v wieder durch Gleichung (2) definiert ist.

Ueber alle Oberflächenelemente $d\sigma$ integriert und zur electrischen Arbeit addirt, ergibt sich der Gesamtbetrag des Arbeitswertes der äusseren Wirkungen und somit die im betrachteten Raum erzeugte Wärme zu:

$$(11) \quad W = dt \int d\sigma (R \cdot N_v + q \cdot J_v)$$

identisch mit dem auf directem Wege hergeleiteten Ausdruck am Schluss des vorigen Paragraphen. Das Energieprincip ist somit durch die von uns gemachten Annahmen allenthalben erfüllt.

Die auffallend einfache Form des Ausdrucks für die osmotische Arbeit veranlasst noch zu einer besonderen Betrachtung. Man erhält die durch die osmotische Arbeit in irgend einem Raumtheil der Lösung erzeugte Wärme, wenn man von dieser Arbeit ganz absieht und nur annimmt, dass jedes gr. Ion (einerlei ob positiv oder negativ) bei seiner Wanderung die Wärmemenge $R^1)$ mit sich führt. Denn da durch das Element $d\sigma$ im ganzen $dt \cdot d\sigma \cdot N_v$ Ionen in den Raum eintreten, liefert diese Annahme für die im ganzen Raume erzeugte Wärme gerade den oben berechneten Werth. Ob hiermit nur eine bequeme mathematische Beziehung nachgewiesen ist, oder ob es sich empfehlen wird, an diese einfache Gesetzmässigkeit besondere physikalische Vorstellungen zu knüpfen, möchte ich hier noch nicht erörtern. Bemerkenswerth ist immerhin der eigenthümliche Zusammenhang der hier ge-

1) R beträgt bei 18° $2,414 \cdot 10^{10} : 424,36 \cdot 10^5 = 568,9$ g Calorien.

schilderten Vorstellung mit der Hypothese von F. Kohlrausch¹⁾ über die Mitführung von Wärme durch Electricität. Allerdings muss wenigstens vorläufig dieser Zusammenhang noch ein ziemlich oberflächlicher genannt werden, da wir es hier mit electrolytischer Leitung und mit gleichmässiger Temperatur zu thun haben.

Wenn gar kein Strom durch die Lösung geht, ($J_v = 0$), also nur einfache Diffusion stattfindet, ist die in irgend einem Raumtheil der Lösung erzeugte Wärme einfach gleich R mal der Zahl der eingetretenen Ionen. Bei der Diffusion eines Electrolyten aus einer Lösung in eine stärker verdünnte Lösung muss sich also die letztere erwärmen, die andere abkühlen, gerade so wie das beim Ausströmen eines freien Gases der Fall ist. Versuche darüber sind mir nicht bekannt, ein specieller Fall soll unten näher besprochen werden. Im allgemeinen hängt hiernach die in einem Electrolyten erzeugte Wärme von zwei Umständen ab: 1) von der Bewegung der Electricität, 2) von der Bewegung der Materie. Die Electricitätsbewegung erzeugt Wärme, indem die Electricität von höheren Potentialwerthen zu tieferen übergeht, die Bewegung der Materie erzeugt Wärme, indem jedes Ion die Wärmemenge R mit sich führt, sodass eine Anhäufung von Ionen in einem Raume jedesmal eine Wärmeerzeugung bedingt, die nur abhängt von der Zahl der hinzugekommenen Ionen.

§ 6. Beschränkung auf eine Raumcoordinate.

Die Gleichungen vereinfachen sich erheblich, wenn man alle Veränderlichen von y und z unabhängig annimmt; außerdem wollen wir im Folgenden immer voraussetzen, dass die Lösung sich von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$ erstreckt. Dann lässt sich die Gleichung (9) nach x integrieren, und wir erhalten:

$$(U + V) \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{R}{\epsilon} \frac{\partial (U - V)}{\partial x} = f(t).$$

Die Integrationskonstante $f(t)$ hat eine einfache Bedeutung; denn es ist nach Gleichung (3):

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156, p. 601. 1875.

$$-\varepsilon \left\{ \frac{\partial (U-V)}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{R} (U+V) \frac{\partial q}{\partial x} \right\} = J = -\frac{\varepsilon^2}{R} \cdot f(t),$$

wobei J die Dichte des durch die Lösung gehenden Stromes bedeutet, positiv, wenn der Strom in der Richtung der wachsenden x fliesst. Dieser Strom muss also an allen Stellen der Lösung derselbe sein und darf sich nur mit der Zeit ändern. Wir wollen voraussetzen, dass durch die Lösung ein konstanter gegebener Strom geschickt wird; dann ist $J = \text{const. und:}$

$$(U+V) \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{R}{\varepsilon} \frac{\partial (U-V)}{\partial x} + \frac{R}{\varepsilon^2} J = 0.$$

Der hieraus entspringende Werth von $\partial q / \partial x$ ist in die allgemeinen Bewegungsgleichungen (5) und (6) einzusetzen, wodurch dann der ganze Vorgang, bei beliebig gegebenem Anfangszustande, eindeutig bestimmt ist.

Für $J = 0$ besteht in der Lösung das Potentialgefälle:

$$(12) \quad -\frac{\partial q}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{\partial (U-V)}{\partial x}}{U+V},$$

vgl. oben Gleichung (4).

§ 7. Lösung eines einzigen Electrolyten.

Eine besonders einfache Form nehmen die Bewegungsgleichungen an für den Fall eines einzigen, aus einem positiven und einem negativen Ion bestehenden Electrolyten. Dann ist: $U = up$, $V = vq$, und nach (10): $p = q$, sodass nach dem vorigen Paragraphen:

$$-\frac{\partial q}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{1}{p} + \frac{R}{\varepsilon^2} \cdot \frac{J}{(u+v) \cdot p}.$$

Im stromlosen Zustand besteht zwischen zwei Stellen der Lösung mit den osmotischen Drucken p und p' die Potentialdifferenz:

$$q' - q = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot \log \frac{p}{p'},$$

sodass für $u > v$ (wie bei HCl) die concentrirtere Stelle der Lösung ein tieferes Potential besitzt.¹⁾

1) Vgl. Nernst, Zeitschr. für phys. Chem. 2. p. 635. 1888. Dort ist nur das Vorzeichen des Potentials P abweichend von dem gewöhnlichen Sinne genommen.

Setzen wir den Werth von $\partial\varphi/\partial x$ in die Bewegungsgleichung (5) oder (6) ein, so erhalten wir unter Fortfall von J die Gleichung der Diffusion:

$$(13) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = R \cdot \frac{2uv}{u+v} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}.$$

Die Diffusion eines einzigen Electrolyten geht also unabhängig von einem etwa hindurchgeschickten Strome vor sich, was im allgemeinen, für mehrere Electrolyte, nicht gilt.

Die Dichtigkeit ϱ der freien Electricität an irgend einer Stelle der Lösung ist gegeben durch die Gleichung (7):

$$\varrho = - \frac{K \cdot \Delta \varphi}{4 \pi c^2},$$

$$\text{also hier: } \varrho = \frac{K}{4 \pi c^2} \cdot \frac{R}{\varepsilon} \left[\frac{u-v}{u+v} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{J}{\varepsilon(u+v)} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{p} \right].$$

Im stromlosen Zustand ist mithin bei constantem Concentrationsgefälle ($\partial p/\partial x = \text{const.}$) die Dichtigkeit der freien Electricität im Inneren der Lösung der Differenz $(u-v)$ an Vorzeichen entgegengesetzt, also für HCl negativ. Sie ist dann ausserdem proportional dem Quadrate des Concentrationsgefälles und umgekehrt proportional dem Quadrate der Concentration. Nehmen wir z. B. eine Salzsäurelösung, deren absolute Concentration (Anzahl gr. Moleküle im ccm) sich längs 1 cm gleichmässig um 0,001 verändert, so ist an der Stelle, wo die Concentration 0,001 ist, (1 g Molecul im Liter) $(1/p) (\partial p/\partial x) = 1$. An dieser Stelle beträgt mithin die electrische Dichte:

$$\varrho = - \frac{K}{4 \pi c^2} \cdot \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{u-v}{u+v} = - 1,186 \cdot 10^{-14},$$

wobei die oben angeführten Werthe der Constanten K , c , R , ε , sowie das Verhältniss $u:v = 272:54^1)$ benutzt ist. D. h. die beschriebene Salzsäurelösung enthält an der bezeichneten Stelle im Cubikcentimeter etwa 10^{-14} electromagnetische Einheiten oder 10^{-13} Coulombs freie negative Electricität. Dass ϱ bei der Concentration 0 gleich $-\infty$ wird, hängt mit dem Unendlichwerden des Potentials zusammen.

Fragen wir weiter nach der Wanderung der Materie, d. h. nach der Zahl der positiven und negativen Ionen, die

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 214. 1885.

in der Zeit 1 in der Richtung der wachsenden x durch den Querschnitt 1 gehen, so liefert uns hierfür die Gleichung (2):

$$N = - \left\{ \frac{\partial (U + V)}{\partial x} + \frac{\epsilon}{R} (U - V) \frac{\partial q}{\partial x} \right\},$$

oder mit Berücksichtigung der am Anfang dieses Paragraphen aufgestellten Werthe von U , V und $\partial q/\partial x$:

$$N = - \frac{4uv}{u+v} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{J}{\epsilon}.$$

Die beiden Glieder auf der rechten Seite entsprechen dem Einfluss der gewöhnlichen Diffusion und dem des hindurchgehenden Stromes. Die Uebereinstimmung des ersten mit der Erfahrung hat Nernst¹⁾ nachgewiesen, die des zweiten erhellt unmittelbar aus den Ueberführungszahlen der Ionen.

Was endlich die Wärmeerzeugung in irgend einem zwischen den Punkten x und x' gelegenen Theil der Lösung betrifft, so ergibt sie sich aus der Gleichung (11) des § 5, bezogen auf die Zeit 1 und den Querschnitt 1 folgendermassen:

$$W = R(N - N') + J(q - q'),$$

worin N , N' und q , q' den Werthen x und $x' > x$ entsprechen. Durch Einsetzung der gefundenen Ausdrücke für N und q erhalten wir folgenden Betrag:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} W = R \cdot \frac{4uv}{u+v} \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)' - \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right) \right] \\ + \frac{R}{\epsilon} \cdot \frac{u-v}{u+v} \log \frac{p'}{p} \cdot J + \frac{R}{\epsilon^2(u+v)} \cdot \int_x^x \frac{dx}{p} \cdot J^2. \end{array} \right.$$

Die erzeugte Wärme besteht also aus drei Theilen. Der erste ist unabhängig vom Strome, positiv oder negativ, und entspricht der osmotischen Arbeit. Sein Werth hängt nur ab von der Zu- oder Abnahme der Gesammtzahl der Ionen. Der zweite Theil ist proportional der Stromintensität, positiv oder negativ, und röhrt her von der Ueberwindung der in der Lösung bestehenden electricischen Spannungen. Der dritte Theil endlich ist positiv und gibt die Joule'sche Wärme.

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, p. 627 f. 1888.

§ 8. Zwei gleichmässig concentrirte Lösungen.

Um die erhaltenen Schlüsse noch mehr zu specialisiren, betrachten wir die Diffusion zweier gleichmässig concentrirter Lösungen eines Electrolyten, wenn gleichzeitig ein constanter Strom J hindurchgeht. Für $t = 0$ sei also p von $x = -\infty$ bis $x = 0$ constant $= p_1$ und von $x = 0$ bis $x = +\infty$ constant $= p_2$; dann wird die Lösung der Differentialgleichung (13), wie leicht zu verificiren:

$$(15) \quad p = \frac{p_1 + p_2}{2} - \frac{p_1 - p_2}{\sqrt{\pi t}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{a^2 t}}} e^{-\omega^2} d\omega.$$

Hier ist zur Abkürzung $R \cdot (2uv)/(u+v) = a^2$ gesetzt. Die Quadratwurzeln sind positiv zu nehmen. Dadurch ist für alle Zeiten der Vorgang eindeutig bestimmt. Die Differentialquotienten von p nach x erhalten folgende Werthe:

$$(16) \quad \frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{p_1 - p_2}{2a\sqrt{\pi t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}},$$

$$(17) \quad \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{(p_1 - p_2)x}{4a^3\sqrt{\pi t^3}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}}.$$

Im Querschnitt $x = 0$ ist für alle Zeiten:

$$p_0 = \frac{p_1 + p_2}{2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_0 = - \frac{p_1 - p_2}{2a\sqrt{\pi t}}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right)_0 = 0.$$

Hieraus ergeben sich unmittelbar die Ausdrücke für die electricischen Spannungsdifferenzen $\varphi' - \varphi$, die Dichte der freien Electricität ϱ , die Zahl der diffundirenden Ionen N , die erzeugte Wärme W als Functionen von Ort und Zeit. Betrachten wir noch specieller den Fall der einfachen Diffusion, wo $J = 0$.

Die Dichte ϱ der freien Electricitäten beschränkt sich dann für $t = 0$ auf eine im Querschnitt $x = 0$ gelegene Doppelschicht, entsprechend dem Sprunge der Potentialfunction φ an dieser Stelle. Mit wachsendem t breiten sich die beiden entgegengesetzt geladenen einfachen Schichten langsam räumlich aus, doch im allgemeinen nicht so, dass die Fläche $x = 0$ ihre Grenze bildet, sondern so, dass die freie Electricität in dieser Fläche das Vorzeichen des langsamer wandernden Ions hat, also bei HCl das negative.

Berechnen wir endlich noch die Wärme, welche in der Zeit dt im ganzen auf einer Seite der ursprünglichen Trennungsfläche, also etwa zwischen $x = 0$ und $x' = \infty$ (Lösung p_2) erzeugt wird, so haben wir hierfür nach Gleichung (14) bezogen auf den Querschnitt 1:

$$- R \cdot \frac{4uv}{u+v} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_v dt = \frac{2uv(p_1 - p_2)R}{(u+v)a} \frac{dt}{\pi t}.$$

Daraus ergibt sich durch Integration über t von 0 bis t die vom Anfang der Diffusion bis zur Zeit t erzeugte Wärme, unter Berücksichtigung des Werthes der Constanten a , zu:

$$(p_1 - p_2) \cdot \sqrt{\frac{8uvR}{\pi(u+v)}} t.$$

Dieser Ausdruck ist positiv für $p_1 > p_2$, also wird durch die Diffusion in der verdünnten Lösung Wärme erzeugt, in der concentrirteren ebensoviel Wärme absorbiert. Dass dieselbe mit t ohne Ende wächst, röhrt davon her, dass die Lösungen sich beide ins Unendliche erstrecken, und also der Diffusionsprocess niemals ein Ende nimmt.

Betrachten wir beispielsweise eine Normallösung Salzsäure, die in reines Wasser diffundirt, so ist $p_2 = 0$, $p_1 = 0,001 R$, ferner $u:v$ wieder $= 272:54$, endlich der absolute Werth von $u = 3,1 \cdot 10^{-15} [SH^{-1}]$.¹⁾ Dann wird in der ersten Stunde nach Beginn der Diffusion ($t = 60^2$) auf der Seite des reinen Wassers für jeden Quadratcentimeter Querschnitt folgende calorimetrisch gemessene Wärme erzeugt:

$$0,001 \cdot 2,414 \cdot 10^{10} \cdot 60 \sqrt{\frac{8 \cdot 3,1 \cdot 10^{-15} \cdot 54 \cdot 2,414 \cdot 10^{10}}{424,36 \cdot 10^5 \cdot \pi \cdot 326}} = 0,19 \text{ g Calorien.}$$

Die einzige, nicht unerhebliche Correction, welcher diese Zahl noch zu unterliegen hätte, wird durch den Umstand bedingt, dass HCl in einer Normallösung keineswegs vollständig, sondern nur bis etwa 80 Proc. dissociirt ist. Doch

1) Diese Zahl ist $= 3244 \cdot 272/326 \cdot 1,063/9628^2 \cdot 10^{-10}$. Darin bedeutet $3244 \cdot 1,063 \cdot 10^{-10}$ die molecularare Leitfähigkeit der Salzsäure in derjenigen Concentration, für welche die relativen Beweglichkeiten berechnet sind (Kohlausch, Wied. Ann. 26, p. 196. 1855), der folgende Bruch die Ueberführungszahl des Wasserstoffes in HCl, und 9628 die electrische Ladung eines gr. Ions. Allgemein ist die Beweglichkeit eines einwerthigen gr. Ions $u = n\lambda/\epsilon^2$, wo n die Ueberführungszahl des Ions in einer unendlich verdünnten Lösung, deren molecularare Leitfähigkeit λ .

wollen wir unsere angenäherte Voraussetzung noch zur Bestimmung der durch die erzeugte Wärme entstehenden Temperaturänderungen beibehalten, da dann die Rechnung vollständig durchgeführt werden kann.

§ 9. Temperaturänderung durch Diffusion.

Unter Berücksichtigung der Dichtigkeit 1, der Wärme-capacität 1 und der Wärmeleitung k des Wassers¹⁾ lassen sich die bei der betrachteten Diffusion zweier anfangs gleichmässig concentrirter Lösungen p_1 und p_2 gemäss der entwickelten Theorie auftretenden Temperaturdifferenzen vollständig berechnen. In irgend einem Volumenelement ändert sich die Temperatur ϑ erstens vermöge der durch die Oberfläche zugeleiteten Wärme, zweitens vermöge der im Element erzeugten oben berechneten Wärme. Die letztere ergibt sich aus der Gleichung (14), wenn man darin $J = 0$ und $x' = x + dx$ setzt, und ist zur Reduction auf gr. Calorien noch mit dem mechanischen Wärmeäquivalent $A = 424,36 \cdot 10^5$ zu dividiren. Dann beträgt die zeitliche Änderung der Temperatur:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{R}{A} \cdot \frac{4uv}{u+v} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial x^2},$$

oder, mit Berücksichtigung der Werthe von $\partial^2 p / \partial x^2$ und a^2 aus (17):

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{p_1 - p_2}{2 \alpha A} \cdot \frac{x}{\sqrt{\pi t^3}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}},$$

Ausserdem soll ϑ für $t = 0$ und beliebiges x constant = ϑ_0 sein.

Die vollständige Lösung dieser Bedingungen ist gegeben durch:

1) $k = 0,0014$ [Grammcalorie Centimeter. Secunda. Celsiusgrad], berechnet aus dem von H. F. Weber, Wied. Ann. 10, p. 320, 1880, für 18° angegebenen Werth 0,082, in dem die Minute als Zeiteinheit gilt. Die Anwendung der Werthe für reines Wasser und für constante Temperatur ist unbedenklich. Convectionsströme sind natürlich nicht berücksichtigt.

2) Für HCl-Lösung ist nach den oben benutzten Werthen von R , u und v : $\alpha = 0,00498$ [$CS^{-1/2}$].

$$(18) \quad \vartheta - \vartheta_0 = \frac{2a^2(p_1 - p_2)}{(k - a^2) \cdot A \sqrt{\pi}} \cdot \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\omega^2} d\omega,$$

wie sich leicht verificiren lässt. Man erhält dadurch die Temperatur als Function von Ort und Zeit. Nach (15) lässt sich auch schreiben:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{2a^2}{(k - a^2) A} \left[p \left(\frac{ax}{\sqrt{k}} \right) - p(x) \right],$$

worin $p(x)$ den osmotischen Druck im Punkte x bedeutet. Die Temperaturänderung (positiv in der verdünnteren Lösung) an einer Stelle x ist also zu jeder Zeit proportional der Concentrationsdifferenz, welche zwischen dieser Stelle und der im Verhältniss a/\sqrt{k} näher an der ursprünglichen Trennungsfläche gelegenen Stelle derselben Lösung besteht. Für die oben besprochene HCl-Lösung ist nach den angegebenen Werthen $a/\sqrt{k} = 0,133$.

An der ursprünglichen Trennungsfläche $x = 0$ der Lösungen bleibt die Temperatur für alle Zeiten constant = ϑ_0 , dagegen besteht für eine bestimmte Zeit t auf der einen Seite ein räumliches Temperaturmaximum, auf der anderen ein Temperaturminimum, und zwar, wie man durch Differentiation von ϑ nach x findet, in den Entfernungen:

$$x = \pm \sqrt{t \cdot \frac{2k a^2}{k - a^2} \cdot \log \frac{k}{a^2}}.$$

Maximum und Minimum rücken also symmetrisch und immer langsamer auseinander, bis ins Unendliche. Für die Diffusion von HCl ist z. B. nach Ablauf der ersten Stunde ($t = 60^2$) die Lage des Temperaturmaximums und -Minimums gegeben durch:

$$x = \pm 0,306,$$

sodass um diese Zeit Maximum und Minimum um 0,612 cm von einander entfernt liegen.

Der Betrag des Temperaturmaximums und -Minimums ist ganz unabhängig von der Zeit, wie sich sogleich ergibt, wenn man für den in der letzten Formel gegebenen Werth von x aus (18) die zugehörige Temperatur ϑ berechnet. Man erhält dann:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \pm \frac{2a^2(p_1 - p_2)}{(k - a^2)AV\pi} \cdot \int e^{-\omega^2} d\omega.$$

$\sqrt{\frac{a^2}{2(k - a^2)} \log \frac{k}{a^2}}$

Der Werth des Integrals ist constant, unabhängig von der Zeit und den Concentrationen. Für HCl wird die untere Grenze 0,191, die obere 1,434 und das Integral erhält den Werth 0,66.¹⁾ Nehmen wir nun wieder als Beispiel die Diffusion einer Salzsäurelösung vom Normalgehalt in reines Wasser, so ist $p_1 = 0,001 R$, $p_2 = 0$, wodurch das Temperaturmaximum und Minimum sich bestimmt zu:

$$\vartheta - \vartheta_0 = \pm 0,0077.$$

Somit beträgt bei dem betrachteten Diffusionsvorgang die grösste Temperaturdifferenz, die zwischen einer erwärmten Stelle auf der einen Seite und einer abgekühlten Stelle auf der anderen Seite eintritt, 0,015°. Ihr Nachweis, etwa auf thermo-electrischem Wege, dürfte, wenigstens qualitativ, nicht unmöglich sein. Bei einer quantitativen Prüfung müsste man natürlich auch den Dissociationsgrad berücksichtigen.

§ 10. Zeitdauer des Ladungsvorgangs.

Nachdem wir in den vorhergehenden Anwendungen immer von der sehr nahe zutreffenden Annahme ausgegangen sind, dass die freien Electricitäten der Lösung sich stets momentan in das durch die augenblicklichen Concentrationen bedingte Gleichgewicht setzen, wollen wir zum Schluss noch die Erscheinungen des „Ladungsvorganges“ (p. 168) ins Auge fassen, und zwar für den einfachen Fall, dass für $t=0$ die Concentrationen in einer Lösung von beliebigen Electrolyten als Functionen einer Coordinate x beliebig gegeben und zugleich die Potentialfunction q überall constant sei, sodass im ersten Augenblick gar keine freie Electricität in der Lösung vorhanden ist. Dann gilt die Gleichung (8) in der Form:

$$-\frac{K}{4\pi^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = \epsilon \frac{\partial^2 (U - V)}{\partial x^2} + \frac{\epsilon^2}{R} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ (U + V) \frac{\partial q}{\partial x} \right\},$$

oder nach x integriert:

1) Berechnet durch mechanische Quadratur.

$$-\frac{K}{4\pi c^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \epsilon \frac{\partial (U - V)}{\partial x} + \frac{\epsilon^2}{R} (U + V) \frac{\partial \varphi}{\partial x} + f(t).$$

Die Zeitfunction $f(t)$ ist bestimmt, wenn an einem bestimmten Punkt $\partial \varphi / \partial x$ für alle Zeiten gegeben ist. Die ganze Dauer des Ladungsvorganges ist so kurz, dass sich während desselben die Concentrationen, also auch U und V , nicht wesentlich ändern. Nehmen wir nun den einfachsten Fall $f(t) = 0$, so lässt sich die Gleichung unter den gemachten Voraussetzungen nach t integrieren und wir erhalten:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\epsilon} \cdot \frac{\frac{\partial (U - V)}{\partial x}}{U + V} \cdot \left(1 - e^{-\frac{4\pi c^2 \epsilon^2 (U + V)}{KR} t} \right).$$

Für $t=0$ ist $\partial \varphi / \partial x$ überall = 0, der Annahme gemäss. Hierauf beginnt aber die electrische Intensität sich sehr schnell zu ändern, um bald auf ihren definitiven Werth, der mit der Gleichung (12) übereinstimmt, zu gelangen. Die Schnelligkeit des Ladungsvorganges hängt ab von dem Coefficienten von t in der Exponentialfunction, welcher z. B. für eine Normallösung HCl ($U=up=u.0,001.R$ und $V=vp=v.0,001.R$) den Werth hat:

$$4,87 \cdot 10^{10} [S^{-1}].$$

Ist somit diese Schnelligkeit sehr beträchtlich, so übersteigt sie doch nicht die für die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes nachweisbare Grenze.¹⁾

Berlin, December 1889.

1) Vgl. E. Cohn, Wied. Ann. 38, p. 217. 1889.

II. Ueber das Maximum der galvanischen Polarisation von Platinelectroden in Schwefelsäure; von C. Fromme.

Dritte Abhandlung¹⁾:

Der Einfluss der Electrodengrösse.

§ 1. Versuche über die galvanische Polarisation sehr kleiner Platinelectroden in Schwefelsäure habe ich in der 1. Abhandlung mitgetheilt und aus denselben eine Reihe wichtiger Resultate gezogen. Doch konnten dieselben deshalb nicht nach jeder Richtung befriedigen, weil eine kleine Kathode sich im Laufe der Beobachtung vollkommen schwärzte, d. h. platinirte. Für die Beurtheilung des Einflusses dieser Oberflächenänderung auf die Polarisation fehlt aber damals jeder Anhaltspunkt.

Diese Schwierigkeit wurde nun bei den jetzt zu beschreibenden Versuchen dadurch vermieden, dass man die Kathode, sie mochte gross oder klein sein, von vornherein mit einer dicken Schicht von Platinschwarz bedeckte. Ihre Grösse betrug entweder 1 qcm (K_{gross}) — dann besass sie die Form eines quadratischen Blechs — oder sie bestand aus einem 0,3 cm langen und 0,025 cm dicken Drähtchen (K_{klein}). Ihre Oberfläche betrug dann 0,015 qcm. Die Anode war dagegen stets blank und wurde zuerst in den nämlichen beiden Grössen wie die Kathode benutzt ($A_{gr} = 1$ qcm, $A_{kl} = 0,015$ qcm). Bei einer Wiederholung der Versuche verringerte ich jedoch die Fläche der (kleinen) Anode auf 0,005 qcm.

Diese letzten Versuche, bei welchen die bei den ersten gesammelten Erfahrungen verwerthet werden konnten, und deren Resultate ich deshalb für erheblich genauer halte, will ich allein mittheilen. Die Grösse der Electroden bei denselben ist also: $K_{gr} = 1$ qcm, $A_{gr} = 1$ qcm, $K_{kl} = 0,015$ qcm, $A_{kl} = 0,005$ qcm. Die Temperatur des Voltameters betrug,

1) 1. Abh.: Wied. Ann. 33. p. 80. 1888. 2. Abh.: Wied. Ann. 38. p. 362. 1889.

wie früher, ca. 20°. Die Stromstärke betrug höchstens 0,25 Ampère. Häufig war sie jedoch viel geringer, nämlich bei den kleinsten Concentrationen wegen des grossen Widerstands, welchen das Voltameter bei kleiner Electrode bot, und weil niemals mehr als 6 Bunsen'sche Elemente benutzt werden und bei gewissen mittleren und grossen Concentrationen aus Gründen, welche p. 194—195 resp. 190—191 besprochen werden sollen.

§ 2. Die Tab. I enthält die mit den verschiedenen Electrodencombinationen in der I. Reihe der Säuren gefundenen Polarisationswerthe in Volts¹⁾, sowie die Differenzen derselben in Hundertstel Volts.

Tabelle I.

Säure	Procent-gehalt	Polarisation (Volts)				Differenzen				Mittel
		$A_{kl} + K_{gr}$	$A_{kl} + K_{kl}$	$A_{gr} + K_{kl}$	$A_{gr} + K_{gr}$	$K_{kl} - K_{gr}$	$A_{kl} - A_{gr}$	$K_{kl} - K_{gr}$	$A_{kl} - A_{gr}$	
II	0,4	2,93	3,72	3,72	2,05	79	167	88	0	123 44
III	1,2	2,11	2,47	2,54	2,13	36	41	-02	-67	38 -4
IV	2,0	2,01	2,70	2,13	2,13	69	0	-12	57	34 22
V	2,8	2,84	2,73	2,30	2,14	-11	16	70	43	2 56
VI	3,4	2,94	3,23	2,24	2,40	29	-16	54	99	6 76
VII	4,4	2,94	3,13	2,38	2,40	19	-02	54	75	8 64
VIII	6,0	2,88	2,96	2,50	2,38	08	12	50	46	10 48
IX	7,4	2,94	3,07	2,47	2,38	13	09	56	60	11 58
X	11,5	3,12	3,27	2,52	2,44	15	08	68	75	11 71
XI	14,5	3,22	3,27	2,47	2,44	05	63	78	80	4 79
XII	19,6	3,22	3,63	2,59	2,40	41	19	82	104	30 93
XIII	23,6	3,29	3,81	2,77	2,42	52	35	87	104	43 95
XIV	31,7	3,40	3,87	2,85	2,46	47	39	94	102	43 98
XV	37,1	3,40	3,85	2,88	2,48	45	40	92	97	42 94
XVI	43,7	3,27	3,82	2,81	2,56	55	25	71	101	40 86
XVII	46,8	5,59	5,38	2,74	2,59	-21	15	300	264	
		3,22	3,43			21		63	69	
XVIII	50,6	4,98	4,07			-91	18	233	124	
		—	3,31			—		—	48	
XIX	53,7	4,57	3,64	2,91	2,72	-93	19	185	73	
		3,15	3,26			11		43	35	
XX	57,0	4,39	4,09		3,00	-30	21	160	109	
		3,06	3,12			06		27	12	
XXI	60,5	2,99	3,08	3,10	2,82	09	28	17	-02	
XXII	65,4	2,95	2,96	3,08	2,83	01	25	12	-12	

1) In der ersten Mittheilung war die Polarisation in Daniells angegeben. Ueber den Voltwerth dieses Daniell cf. die zweite Abhandlung p. 364.

Von den vorstehenden vier Beobachtungsreihen ist die vierte ($A_{gr} + K_{gr}$) schon in der vorhergehenden Abhandlung enthalten (Tab. I Anode blank und Kathode platinirt) und dort besprochen.

Steht einer grossen (blanken) Anode eine kleine (platinirte) Kathode gegenüber (3. Reihe), so besitzt die Polarisation bei der kleinsten Concentration den grössten, nachher nicht wieder erreichten Werth von 3,7 Volts. Mit wachsender Concentration nimmt sie sehr rasch ab und erreicht ein Minimum von 2,1 V. schon bei 2 Proc. Nun wächst sie mit weiter wachsender Concentration — bei 2,8 Proc. scheint noch ein Maximum, bei 3,4 Proc. ein Minimum zu liegen — bleibt von 6—15 Proc. constant auf 2,5 V. und wächst weiter bis auf 2,9 V. bei 37 Proc. Einer Periode geringer Abnahme, welche sich bis 47 Proc. erstreckt, folgt schliesslich wieder eine Periode stärkerer Zunahme, in welcher die Polarisation eine Höhe von 3,1 V. bei 60—65 Proc. erreicht.

Besitzt ausser der (platinirten) Kathode auch die (blanken) Anode eine sehr geringe Grösse (2. Reihe) so beginnt die Polarisation ebenfalls mit dem hohen Werth von 3,7 V., um sofort auf ein Minimum zu fallen, welches bei einer nur wenig kleineren Concentration als das entsprechende der dritten Reihe zu liegen scheint. Die Polarisation steigt darauf sehr rasch an und erreicht ein Maximum von 3,2 V. bei 3,4 Proc., um wieder bis zu einem Minimum von 2,96 V. bei 6 Proc. abzunehmen. Nun folgt eine Periode starker und fast continuirlicher Zunahme — nur von 11—14 Proc. tritt ein Stillstand ein — bis 3,87 V. bei 31,7 Proc., worauf bis 43,7 Proc. wieder eine kleine Abnahme eintritt. — Bevor ich den weiteren Verlauf beschreibe, wende ich mich zu der 1. Reihe, in welcher die (platinirte) Kathode gross, die (blanken) Anode aber klein war. Es beginnt dann die Polarisation mit einem weniger hohen Werth von nur 2,93 V., fällt aber ebenfalls rasch auf ein Minimum von 2 Volts bei 2 Proc. und durchläuft weiterhin Maxima und Minima bei den gleichen Concentrationen, wie in der 2. Reihe bei kleiner Kathode und kleiner Anode. Nur sind mit einer einzigen Ausnahme sämmtliche Polarisationswerthe kleiner. Aber

auch bei den höchsten Concentrationen zwischen 43,7 und 65,4 Proc. zeigt die Polarisation den gleichen Verlauf, wie in der zweiten Reihe.

Sobald nämlich der Prozentgehalt der Säure 43,7 Proc. übersteigt — jedenfalls aber von 46,8 Proc. an —, stellt sich bei Einschaltung kleiner Rheostatenwiderstände das Galvanometer ganz nahe der Ruhelage ein, entweder sofort oder erst nach anfänglich grosser Ablenkung, aber dann immer ganz plötzlich. Der sehr kleinen Stromstärke entsprechend ist die Gasentwickelung gering, aber während von der Kathode zahlreiche kleine Gasbläschen in rascher Folge aufsteigen, bildet sich an der Anode nur eine grosse Blase, welche sich in längeren Intervallen ablöst und oft $\frac{1}{2}$ Minute lang haftet. Im Augenblick ihres Aufsteigens wächst die Ablenkung um $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ ihres Werthes an und nimmt langsam in demselben Maasse wieder ab, in welchem die neu sich bildende Blase an Grösse zunimmt.

Die Messung der Polarisation ist mit Schwierigkeiten verbunden, ihr Werth ist aber nicht ungewöhnlich gross, sondern es ist lediglich ein enormer Widerstand an der kleinen Anode, welcher die Stromstärke so stark erniedrigt (cf. p. 96 der I. Abh.).

Schaltet man etwas grössere Rheostatenwiderstände ein, so steigen von der Anode zwar auch noch ausschliesslich grosse Blasen auf, aber sie folgen rascher aufeinander, und die Stromstärke ist nun gross. Die Polarisation besitzt einen hohen Werth, welcher grösser ist als in den schwächeren Concentrationen. Sie wächst zwischen 43,7 und 46,8-prozentiger Säure um 2,3, resp. 1,6 Volts an, und nimmt mit weiter zunehmender Concentration wieder ab. Diese Werthe sind in der Tabelle in erster Stelle aufgeführt.

Vermehrt man endlich den Rheostatenwiderstand noch mehr, so beginnt das überhaupt bei diesen Versuchen sehr unruhige Galvanometer immer stärker zu schwanken, indem von Zeit zu Zeit die Ablenkung plötzlich stark — bis um 14 Proc. — wächst und sofort wieder abnimmt, bis plötzlich bei weiterer Vermehrung des Widerstandes im Rheostaten die Ablenkung dauernd grösser wird und nun sehr constant bleibt. Dieser Zustand ist dadurch charak-

terisirt, dass die Anode einen ebenso continuirlichen Strom kleiner Gasbläschen wie die Kathode entsendet. Die Polarisation zeigt jetzt wieder erheblich kleinere Werthe, welche man in der Tabelle in zweiter Linie aufgeföhrt findet. Sie schliessen sich an die Polarisationswerthe in den geringeren Concentrationen an, indem sie die bei 31,7 bis 37,1 Proc. beginnende Abnahme fortsetzen. Doch ist nicht zu entscheiden, inwieweit die bei 46,8 bis 65,4 Proc. successive kleinere Stromstärke an der Abnahme der Polarisation mitbeteiligt ist.

Je concentrirter nämlich die Säure war, eine desto kleinere Stromstärke war zur Herbeiführung dieses dritten Zustandes, in welchem sich nur kleine Bläschen an der Anode entwickelten, erforderlich.

Bei 60,5 und 65,4 Proc. war es nicht möglich, die Polarisation in dem zweiten Zustand des Voltameters zu bestimmen, weil immer der erste Zustand sehr rasch in den dritten und umgekehrt übersprang. Die bei den Säuren **XXI** und **XXII** aufgeföhrt Polarisationswerthe entsprechen also dem dritten Zustand.

In der 1. Abhandlung habe ich schon Versuche mit $A_{kl} + K_{kl}$ in der I. und in der II. Säurenreihe (Tabellen III, IV und VI), sowie mit $A_{gr} + K_{kl}$ und $A_{kl} + K_{gr}$ in der II. Säurenreihe (Tabellen VII und VIII) mitgetheilt.

Diese Versuche führten im grossen und ganzen schon zu den gleichen Resultaten, wie die jetzt unter einfacheren Verhältnissen angestellten. Am besten miteinander vergleichbar sind die jetzige Reihe 2 ($A_{kl} + K_{kl}$) und die früheren in den Tabellen III und IV der 1. Abhandlung enthaltenen Reihen, da sie sich beide auf die gleichen Säuren beziehen. Die Uebereinstimmung ist eine sehr gute, nur bei den Säuren **XVII**—**XX** weichen die Zahlenwerthe¹⁾ stärker ab. Bei diesen Concentrationen ist es aber deshalb schwierig, übereinstimmende Werthe zu erhalten, weil die Stromstärke fortwährend sich sehr stark änderte, besonders bei einer so kleinen Anode, wie sie jetzt gebraucht wurde.

1) Man berücksichtige, dass die Polarisation früher in Daniells, jetzt in Volts angegeben ist.

Früher wurden der 1. und der 3. Zustand erst von 57 procentiger Säure an beobachtet. Wenn jetzt schon von 47 Proc. an alle drei Zustände des Voltameters eintraten, so ist der Grund wohl nur darin zu suchen, dass der Widerstand im Rheostaten jetzt in sehr viel weiteren Grenzen variiert wurde.

Die Grösse der Electrode beeinflusst nach Tab. I die Polarisation in folgender Weise: Mit Verkleinerung der (platinirten) Kathode nimmt in den verdünntesten Säuren die Polarisation stark, in Säure von 2,8—14,5 Proc. nur wenig zu. Sodann wächst die Polarisation stärker mit Verkleinerung der Kathode in Säuren von 19,6—43,7 Proc. und endlich wieder weniger in 46,8—65,4 procentiger Säure. Bei letzteren können die aus den Reihen 1 und 2 abgeleiteten Werthe von $K_{kl} - K_{gr}$ aus dem oben (p. 191 a. E.) angeführten Grunde ganz unberücksichtigt bleiben.

Der Einfluss der Anodengrösse auf die Polarisation ist nur bis zu 2 procentiger Säure gering und kleiner als der Einfluss der Kathodengrösse.

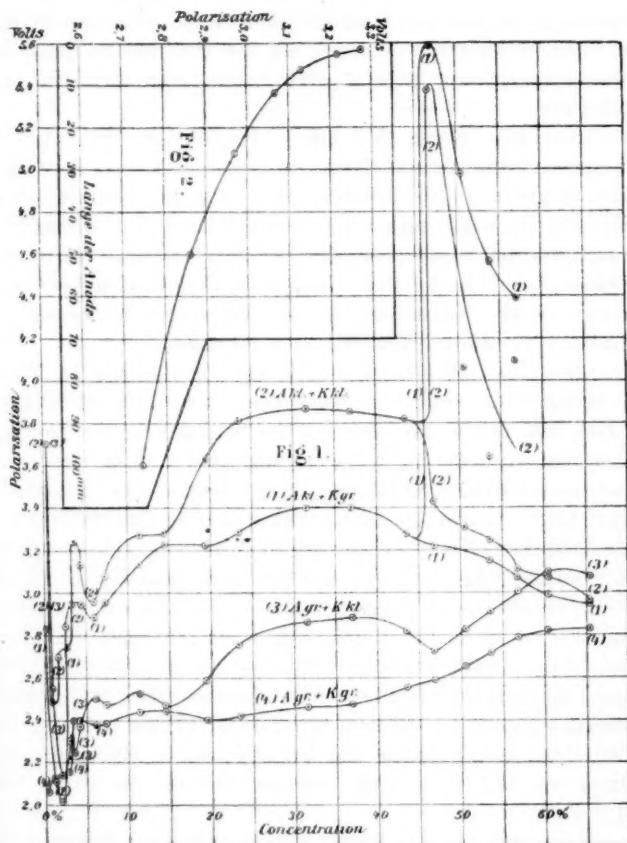
Von 2 Proc. an wächst $A_{kl} - A_{gr}$ bis zu einem Maximum bei 3,4 Proc., nimmt ab bis zu einem Minimum bei 6 Proc. und wächst wieder bis zu einem Maximum von fast 1 Volt, welches bei 19,6 Proc. erreicht wird und sich bis 43,7 Proc. erstreckt.

Berücksichtigen wir bei den Säuren von 46,8 bis 57,0 Proc. die im dritten Zustand des Voltameters sich ergebenden Polarisationswerthe, so nimmt der Einfluss der Anodengrösse continuirlich ab. Für den zweiten Zustand des Voltameters dagegen ergibt sich bei 46,8 Proc. eine plötzliche Zunahme von $A_{kl} - A_{gr}$ um 2 Volts, worauf es mit wachsender Concentration ebenfalls abnimmt.

Es wird also der Werth der Polarisation in sehr verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich durch die Grösse der Kathode, in concentrirterer vorzugsweise durch die Grösse der Anode bestimmt.

Diese Resultate folgen in anschaulicher Weise aus einer Betrachtung der Curven, bei welchen die Concentration Abscisse und die Polarisation Ordinate ist. (Fig. 1.) Man

ersieht aus denselben auch sofort, dass von 5—57 Proc. die Reihenfolge der Polarisationen stets ist: $A_{gr} + K_{gr}$, $A_{gr} + K_{kl}$, $A_{kl} + K_{kl}$, $A_{kl} + K_{gr}$. Hierbei ist von den anomal hohen Werthen bei $A_{kl} + K_{kl}$ und bei $A_{kl} + K_{gr}$ in Säure von 47—57 Proc. ganz abgesehen.



Wenn schliesslich bei Säure von 57—65 Proc. die Polarisation von $A_{kl} + K_{kl}$ und von $A_{kl} + K_{gr}$ stark abnimmt und kleiner als die von $A_{gr} + K_{kl}$ wird, so ist das wohl die Folge

der in den Reihen 1) und 2) bei diesen Säuren viel kleineren Stromstärken.

Die in der 1. Abhandlung beschriebenen Versuche hatten ergeben, dass — in der 2. Reihe der Säuren — von 1,9—6,4 Proc. die Polarisation mit abnehmender Stromstärke zu und der Widerstand des Voltameters abnahm, wenn die Anode gross und die Kathode klein war. Was sich primär mit der Stromstärke änderte, ob die Polarisation oder der Widerstand, oder endlich auch beide, war nicht zu entscheiden.

Bei den neuen Versuchen zeigte sich, als die gebrauchte kleine Anode 0,015 qcm gross, also noch etwa doppelt so gross wie die frühere war, diese Erscheinung ebenfalls bei $A_{gr} + K_{kl}$, und zwar in den Säuren (I. Säurenreihe) von 3,4—11,5 Proc., aber sie trat auch bei $A_{kl} + K_{kl}$ in den Säuren von 2,8—4,4 Proc. auf. Die Polarisation hielt sich jedoch hierbei immerhin in ziemlich engen, höchstens um 0,2—0,3 V. auseinander liegenden Grenzen.

Als aber die Grösse der Anode auf den dritten Theil, d. h. auf 0,005 qcm, verringert war, schwankten die Polarisation und der Widerstand mit der Stromstärke bei $A_{kl} + K_{kl}$, aber nun auch bei $A_{kl} + K_{gr}$ so bedeutend, dass eine auch nur angenäherte Bestimmung ihrer Werthe ganz unmöglich war: Der Polarisationswerth, welcher aus der Combination der Stromstärken Nr. 1 (die grösste) und Nr. 5 berechnet wurde, war bei $A_{kl} + K_{kl}$ bis zu 2 Volts und bei $A_{kl} + K_{gr}$ bis zu 2,9 Volts kleiner als derjenige, welcher sich aus der Combination der Stromstärken 4 und 8 (die kleinste) ergab. Es zeigte sich dieses Anwachsen der Polarisation (und die Abnahme des Voltameterwiderstands) mit abnehmender Stromstärke bei $A_{kl} + K_{kl}$ in den Säuren von 2,0—37,1 Proc. und war bei 19,6 Proc. am grössten und bei $A_{kl} + K_{gr}$ in Säure von 4,4 Proc. bis 37,1 Proc. und war am grössten in Säure von 11,5 Proc.

Ich versuchte nun durch Verringerung der Stromstärke maximale, von der Stromstärke unabhängige Polarisationswerthe zu erreichen. Ein solches Gebiet von Stromstärken mit constanten Polarisations- und Widerstandswerten fand sich denn auch immer: oberhalb desselben nahm die Polari-

sation mit abnehmender Stromstärke zu, unterhalb desselben ab. Die Tab. I enthält nur die von der Stromstärke unabhängigen Polarisationswerthe.

Bei der Zunahme der Polarisation und der Abnahme des Widerstandes mit abnehmender Stromstärke dürfte nur der Widerstand eine thatsächliche Änderung erfahren: ich suche die Ursache derselben in der Bildung der Blasen an kleiner Electrode, welche den Widerstand des Voltameters bei sehr grosser Stromdichte stark vermehren müssen.

Infolge der Zunahme des Widerstandes mit zunehmender Stromstärke ergibt die Rechnung dann eine lediglich scheinbare Abnahme der Polarisation. Ein solcher Einfluss der Gasblasen auf den Widerstand und durch diesen auf die Polarisation tritt an kleiner Kathode, offenbar wegen der platinirten Beschaffenheit derselben, nur in geringem Maasse auf, hingegen macht er sich an der Anode stark geltend, wenn dieselbe eine sehr kleine Oberfläche besitzt.

Wenn man zu immer kleineren Stromstärken fortschreitend schliesslich eine Abnahme der Polarisation und eine Zunahme des Widerstandes mit abnehmender Stromstärke findet, so ist hier jedenfalls die Abnahme der Polarisation als das Reelle anzusehen, und die Widerstandszunahme röhrt nur daher, dass in der Rechnung die Polarisation als constant vorausgesetzt wurde.

§ 3. Bezuglich des Anwachsens der Polarisation mit der Dauer der Stromschliessung bis zum Maximum haben sich folgende Resultate ergeben — wobei ich über den Widerstand der Schliessung und des Voltameters die gleichen Voraussetzungen wie in der zweiten Abhandlung mache.

Ist die Anode klein, so beobachtet man meist unmittelbar nach Stromschluss einen constanten Werth der Stromstärke, in einigen Fällen eine kleine Zunahme; d. h. also: wenn nur die Anode klein ist, so erreicht die Polarisation ihr Maximum sehr schnell, mag nun die (platinirte) Kathode gross oder klein sein. Von dem Verhalten der Stromstärke bei Säure von 47 Proc. und mehr sehe ich ganz ab.

Ist dagegen die Anode gross, so nimmt bei grosser oder kleiner Kathode die Stromstärke in Säure von 0,4 Proc. bis

2,8 Proc., resp. 4,4 Proc. etwas zu, bei grösserer Concentration aber in zunehmendem Maasse ab. Es ist daher bei grosser Anode in Säure von 4 Proc. bis 65 Proc. die Polarisation kurze Zeit nach Stromschluss desto weiter von ihrem Maximum entfernt, je concentrirter die Säure ist.

Man erkennt, dass diese Resultate mit den in der 2. Abhandlung aus den Tab. 4 und 5 gezogenen vollkommen in Einklang stehen. Es wurde dort nach Platinirung allein der Kathode bei den kleinsten Concentrationen das Maximum der Polarisation sehr rasch erreicht, nicht aber bei grösseren Concentrationen — etwa von 3 Proc. angefangen —, bei welchen eben die starke Abnahme der Stromstärke zum grösseren Theil Folge der blanken Beschaffenheit der Anode war. Steht nun einer platinirten Kathode eine kleine (blanke) Anode gegenüber, so wird nicht allein an der Kathode, sondern auch an der Anode wegen deren Kleinheit die Polarisation schnell zum Maximum gelangen; es verhält sich also dann ebenso wie wenn beide Electroden platinirt waren. Ist aber die blanke Anode gross, so nimmt die Stromstärke von 4 procentiger Säure an stark ab, und diese Abnahme ist dann fast ausschliesslich Folge der Vorgänge an der grossen (blanken) Anode, deren Polarisation nur langsam ein Maximum erreicht.

§ 4. Der Widerstand des Voltameters ändert sich bei grosser (blanker) Anode und grosser (platinirter) Kathode mit der Concentration der Schwefelsäure in der früher (zweite Abhandlung) geschilderten Weise: Er nimmt mit wachsender Concentration bis gegen 30 Proc. ab, darauf zu, von 47 bis 57 Proc. wieder ein wenig ab und endlich nochmals zu. Die von 47 bis 57 Proc. erfolgende kleine Abnahme war wahrscheinlich durch die blanke Beschaffenheit der Anode veranlasst.

Bei grosser (blanker) Anode und kleiner (platinirter) Kathode änderte sich der Widerstand dagegen in einfacherer Weise, indem er bis 32 Proc. ab- und dann fortwährend zunahm.

Den gleichen Verlauf zeigte auch der Widerstand bei sehr kleiner Anode und grosser oder kleiner Kathode, wenn

man (durch Einschaltung grösserer Widerstände bei den höheren Concentrationen) dafür Sorge trug, dass an der Anode nur kleine Gasbläschen auftraten.

Wenn dagegen von 47 bis 57 Proc. bei kleineren Rheostatenwiderständen die hohen Polarisationswerthe sich zeigten und die Anode vorzugsweise grosse Gasblasen entsendete, dann fiel zugleich mit dem Eintritt der hohen Polarisationswerthe der Widerstand plötzlich wieder ab. Mit der allmählichen Abnahme der hohen Polarisationswerthe bei wachsender Concentration nahm dann auch der Widerstand wieder zu.

Wir finden demnach eine bedeutende Abweichung des Voltameterwiderstands von dem Widerstandsgesetz der Schwefelsäure, sobald an der Anode eine sehr grosse Stromdichte herrscht, d. h. wenn die (blanke) Anode sehr klein und die Stromstärke ziemlich gross ist. Diese Anomalie tritt aber bei den gleichen Concentrationen ein, wie die bei grosser (blanker) Anode beobachtete, jedoch ihrer Grösse nach weit weniger auffällige Unterbrechung in der Periode der Widerstandszunahme. Die Kleinheit der (platinirten) Kathode scheint dagegen den Verlauf des Widerstands kaum zu beeinflussen.

Diese Resultate bestätigen die in der 1. Abhandlung unter weniger einfachen Versuchsbedingungen erhaltenen.

§ 5. Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass die Polarisation einer blanken Anode in Schwefelsäure von 0—43,7 Proc. im Maximum um 1 Volt, zunimmt, wenn man c. p. die Electrodenfläche auf den 200. Theil verkleinert. Im Folgenden soll bewiesen werden, dass diese Zunahme mit abnehmender Fläche continuirlich erfolgt.

Ich nahm als Anode einen Draht von 0,4 mm Dicke und 100 mm Länge, als Kathode ein platinirtes 1 qcm grosses Blech und bestimmte deren Polarisation in Schwefelsäure von 37,1 Proc. Sodann wurde, während sonst alles, auch die Stromstärke, unverändert blieb, die Länge der Anode durch Abkneifen successive auf 59.26.12.6.3 und 1,5 mm verkürzt und jedesmal die Polarisation bestimmt.

Die Länge der Anode ist ihrer Oberfläche proportional.

folglich, da die Stromstärke bei diesen Versuchen constant gehalten wurde, umgekehrt proportional der Stromdichte.

Es wurde gefunden:

Tabelle II.

Länge der Anode	100	50	26	12	6	3	1,5	mm
Polarisation	2,74	2,86	2,97	3,07	3,13	3,22	3,28	Volts

Der Länge 100 mm entspricht die Oberfläche 126 qmm, der Länge 1,5 mm die Oberfläche 1,9 qmm.

Bei einem Blech von 100 qmm einseitiger, also 200 qmm wirksamer Fläche wurde gefunden (Tabelle I, Reihe 4) $p = 2,46$ Volts und bei einem Draht von 0,5 qmm Fläche (Tab. I, Reihe 1) $p = 3,40$ Volts.

Diese beiden Werthe ordnen sich also in die Tab. II ein. Die Versuche ergeben demnach, dass mit Verkleinerung der Anodenfläche, also mit Zunahme der Stromdichte an der Anode, deren Polarisation continuirlich zunimmt.

Wächst die Stromdichte in geometrischem Verhältniss 1:2, so wächst die Polarisation um:

$$0,12 \cdot 0,11 \cdot 0,10 \cdot 0,06 \cdot 0,09 \cdot 0,06 \text{ Volts},$$

also um abnehmende Beträge an.

In Fig. 2 p. 193 ist die Länge der Anode Abscisse, die Polarisation Ordinate. Die Curve steigt mit abnehmender Anodenfläche zuerst langsam, dann immer rascher an.

Statt durch Verkleinerung der Fläche hätte man eine Zunahme der Stromdichte auch herbeiführen können durch successive Steigerung der Stromintensität. Ich habe dieses Verfahren aber deshalb nicht eingeschlagen, weil dann zugleich auch an der Kathode die Stromdichte eine Zunahme erfahren haben würde. Im übrigen aber kann es wohl nicht zweifelhaft sein, dass bei einer Steigerung der Stromstärke die Polarisation der Anode in gleicher Weise zunimmt, wie bei Verkleinerung ihrer Fläche, da die Grösse der Polarisation mit der Stromintensität wächst und mit der Electrodenfläche abnimmt, es also im wesentlichen nur auf die Dichtigkeit des Stromes ankommt.

Die Versuche in ähnlicher Weise auch an der Kathode auszuführen, verbot der nothwendig platinirte Zustand derselben. Doch ist kein Grund ersichtlich, weshalb $K_{kl} - K_{gr}$ nicht ebenfalls von 0 bis zu den in Tabelle I angeführten Werthen continuirlich, wachsen sollte, wenn man die Fläche der Kathode von 1 qcm auf 0,015 qcm abnehmen lässt.

§ 6. Die Untersuchung führt demnach zu folgenden Schlussresultaten.

Die Polarisation eines Platin-Schwefelsäure-Voltameters ist mit der Grösse der Electroden sehr stark veränderlich, indem sie c. p. mit abnehmender Grösse der (platinirten) Kathode sowohl wie der (blanken) Anode zunimmt.

Der Maximalwerth ist augenscheinlich sehr nahe erreicht worden. Dabei kann man selbst mit grosser (blanker) Anode eine hohe Polarisation von 3,72 Volts erhalten, wenn man nur die Kathode sehr klein nimmt und sehr stark verdünnte Säure benutzt. Bemerkenswerth ist, dass auch nach dem Platiniren der Kathode die Polarisation mit abnehmender Kathodenfläche noch zum Theil erheblich wächst. Von der Concentration der Schwefelsäure ist die Polarisation am wenigsten abhängig, wenn sowohl die (blanken) Anode als die (platinirte) Kathode gross sind: der Unterschied des grössten und des kleinsten Werthes beträgt hier 0,78 Volts. Dagegen ist diese Differenz bei grosser Anode und kleiner Kathode = 1,59 Volts, bei kleiner Anode und grosser Kathode = 1,39, resp. 3,58 Volts und bei kleiner Anode und kleiner Kathode = 1,40, resp. 2,91 Volts.

Zwischen 0- und 44prozentiger Säure ist die Polarisation am höchsten bei $A_{kl} + K_{kl}$ und bei $A_{gr} + K_{kl}$ in 0,4 Proc. ($p = 3,72$ V.), sowie bei $A_{kl} + K_{kl}$ in 32 Proc. ($p = 3,87$ V.).

In mehr als 44prozentiger Säure tritt der höchste erreichbare Werth mit 5,5 Volts bei 47 Proc. ein, wenn wenigstens die Anode sehr klein ist. Ueber die möglichen Ursachen der grossen Veränderlichkeit der Polarisation mit der Electrodenfläche und der Concentration habe ich mich schon in der 1. Abhandlung ausgesprochen. Dass die Polarisation mit Abnahme der Electrodenfläche zunehmen muss, ergibt

auch von Helmholtz' „Thermodynamik chemischer Vorgänge“. Denn mit c.p. erfolgender Verkleinerung der Fläche wird auf jedem Element derselben mehr Gas ausgeschieden, und daher der Gasgehalt der anliegenden Flüssigkeitsschichten wachsen müssen. Damit nimmt aber der Theorie nach auch die Polarisation zu. Zum anderen Theil jedoch ist die Zunahme derselben mit der Stromdichte und mit der Concentration auch durch die zunehmende Anhäufung secundärer Producte, vorzugsweise an der Anode, hervorgerufen.

Giessen, Math.-phys. Inst. d. Univ., 6. Dec. 1889.

III. *Ueber die galvanische Polarisation von
Platinelectroden in verdünnter Schwefelsäure
bei grosser Stromdichtheit;*
von Franz Richarz.

(Fortsetzung von p. 88.)

III. Bestimmungen der Polarisation mit dem
Pendelunterbrecher.

1. Beschreibung der Methode.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Polarisation aus Intensitätsmessungen während der Electrolyse bei Benutzung von Electroden kleiner Oberfläche unzuverlässig seien, weil bei allen derartigen Messungen der Widerstand der Zersetzungszelle in Betracht kommt, dieser aber in erheblichem Maasse variabel ist, musste es wünschenswerth erscheinen, nach einer anderen Methode zuverlässige Werthe für die galvanische Polarisation kleiner Platinelectroden bei grosser Stromdichtheit zu gewinnen. Es konnte sich nur noch um eine Methode handeln, welche nach Unterbrechung des polarisirten Stromes die Polarisation bestimmte; dabei musste einerseits wegen des schnellen Abfalles der Polarisation die Messung möglichst schnell nach der Unterbrechung geschehen; andererseits war es wünschenswerth, dass der Strom vor der Unterbrechung längere Zeit ununterbrochen gewirkt hatte, damit sich in der Zelle ein möglichst stationärer Zustand herausbildete. Durch die letztere Bedingung, deren Bedeutung im Laufe der Untersuchung sich deutlich zeigen wird, sind alle diejenigen von anderen angewandten Vorrichtungen, wie Stimmgabeln, rotirende Scheiben etc. ausgeschlossen, welche in fortwährendem Wechsel den polarisirenden Strom schliessen, und zur Messung der Polarisation öffnen. Man ist nicht berechtigt, das Maximum der Polarisation, welches derartige Methoden, z. B. diejenigen von Raoult¹⁾), ergeben, für das-

1) Raoult, Ann. de chim. et de phys. (4) 2. p. 365. 1864.

jenige Maximum der Polarisation zu halten, welches bei längerer ununterbrochener Dauer des polarisirenden Stromes eintritt.¹⁾ Den beiden gestellten Anforderungen aber genügt die folgende Methode, welche auf einer Anwendung des Helmholtz'schen Pendelunterbrechers beruht; eine ausführliche Beschreibung dieses Apparates ist von Hrn. Schiller²⁾ gegeben worden.

Die Leitung, welche die polarisirende Batterie *B* und die Zersetzungszelle *z* enthält, und welche im Folgenden die Hauptleitung genannt werden soll, ist mit dem feststehenden Contact *c*₁ des Pendelunterbrechers verbunden (siehe Fig. 3). Von den



Fig. 3.

beiden Seiten dieses Contactes geht eine Leitung zu einem Galvanometer *g*; diese Leitung soll die Galvanometerleitung genannt werden; sie enthält den mikrometrisch verschiebbaren Contact *c*₂ des Pendelunterbrechers und einen sehr grossen Widerstand. Dieser Widerstand soll so gross sein gegen den des Contactes *c*₁, dass, solange letzterer geschlossen ist, nur ein sehr schwacher Zweigstrom in der Galvanometerleitung fliesst. Wird das Pendel fallen gelassen, so unterbricht dasselbe zuerst den Contact *c*₁ und nach sehr kurzer Zeit, welche die Zwischenzeit \mathfrak{T} genannt werde, den Contact *c*₂. Während der Zwischenzeit bilden Haupt- und Galvanometerleitung einen einfachen Stromkreis; die Intensität des in ihm circulirenden Stromes ist gross gegen den Zweigstrom, der vor der Unterbrechung von *c*₁ in der Galvanometerleitung vorhanden war. Die Nadel des Galvanometers erhält durch den Strom während der Zwischenzeit einen Stoss; aus der Grösse des Ausschlags kann das

1) Vgl. Ostwald, Allgem. Chemie. 2. p. 529 u. 530.

2) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 539. 1874. Wied. Electr. 4. p. 227. Auch H. v. Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. 1871. p. 295. Wissensch. Abh. 1. p. 632. Wied. Electr. 4. p. 218.

über die Zwischenzeit ausgedehnte Integral $\int J dt$ berechnet werden. Sehen wir zunächst von der Selbstinduction in der Galvanometerleitung ab, so kann J während der ganzen Zwischenzeit als constant betrachtet werden. Aus der Grösse des Ausschlages erhalte ich dann $J\mathfrak{T}$ selbst. Bei einer zweiten, ganz gleichen Messung sei die Zelle ausgeschaltet, also nur die Batterie in der Haupteitung vorhanden. Bezeichne ich die alsdann während der Zwischenzeit stattfindende Intensität mit J' , so ergibt sich aus der Grösse des Ausschlages für diese Messung $J'\mathfrak{T}$. Bei einer dritten Messung endlich sei statt Batterie und Zelle ein Normalelement von bekannter electromotorischer Kraft in der Haupteitung vorhanden; die Intensität in der Zwischenzeit sei i , dann erhalte ich aus dieser Messung $i\mathfrak{T}$.

Nun soll weiter vorausgesetzt werden, dass die Verschiedenheiten des Widerstandes in der Haupteitung bei den drei Messungen, also die Unterschiede der Widerstände von Batterie plus Zelle, Batterie, und Normalelement zu vernachlässigen sind gegen den grossen Widerstand in der Galvanometerleitung. Dann sind die während der Zwischenzeit vorhandenen Intensitäten bei den drei Messungen proportional den betreffenden electromotorischen Kräften; nenne ich die electromotorische Kraft der Batterie E , die Gegenkraft der Polarisation p , die bekannte electromotorische Kraft des Normalelementes n , so erhalte ich daher aus den Ausschlägen des Galvanometers bei den drei Messungen drei Grössen $J\mathfrak{T}$, $J'\mathfrak{T}$ und $i\mathfrak{T}$, welche resp. proportional sind $E - p$, E , n . Durch Subtraction der beiden ersten Grössen und Division durch die dritte ergibt sich die electromotorische Kraft der Polarisation ausgedrückt durch diejenige des Normalelementes.

Zunächst ist nun zu zeigen, dass die Selbstinduction in der Galvanometerleitung an der Proportionalität des Stromintegrals mit der electromotorischen Kraft nichts ändert. Wenn allgemein A die in der Haupteitung vorhandene electromotorische Kraft ist, W der Widerstand der Galvanometerleitung (gegen welchen derjenige der Haupteitung zu vernachlässigen ist), P das Selbstpotential der Galvanometerrollen, gegen welches das aller anderen Leitungen verschwin-

dend ist, so gilt für die Intensität in dem nach Unterbrechung von c_1 vorhandenen Stromkreise als Function der Zeit die Differentialgleichung:

$$iW = A - P \frac{di}{dt}.$$

Rechne ich die Zeit vom Augenblicke der Unterbrechung von c_1 an und nenne die Intensität des vor dieser Unterbrechung in der Galvanometerleitung existirenden Zweigstromes i_0 , so ergibt die Integration:

$$i = \frac{A}{W} + \left(i_0 - \frac{A}{W} \right) e^{-\frac{W}{P} t}.$$

A/W ist aber gleich dem schliesslichen Werthe der Intensität und dieser ist sehr gross gegen i_0 . Vernachlässige ich das letztere gegen A/W , so wird also:

$$i = \frac{A}{W} \left(1 - e^{-\frac{W}{P} t} \right).$$

W und P haben bei den drei Messungen, welche zur Bestimmung der Polarisation dienen, denselben Werth; i und das Integral $\int idt$ wird mithin auch bei Berücksichtigung der Selbstinduction proportional der electromotorischen Kraft A . Ausserdem war bei meinen Versuchen W sehr gross gegen P , sodass also die Phase des Anwachsens von i nur sehr kurze Zeit dauerte und ihr Einfluss mithin nur sehr wenig in Betracht kam. Davon konnte ich mich auch durch den Versuch überzeugen, indem für die angewandten Verhältnisse bei Benutzung eines constanten Elements als A , wie sich aus den Ausschlägen des Galvanometers ergab, das Integral $\int_0^{\infty} idt$, sehr nahe proportional war der Zwischenzeit \mathfrak{T} , sodass also das inconstante Glied in i , welches dem Extrastrom entspricht, nur ganz untergeordnet in Betracht kam.

Es ist nun auseinander zu setzen, wie sich das Stromintegral aus den Beobachtungen ergibt. Allgemein ist das Stromintegral proportional der Geschwindigkeit, welche der kurze Strom der Nadel ertheilt. Wenn die letztere ungedämpft ist und vor dem Stoss keine Ablenkung besass, ist bekanntlich die ertheilte Geschwindigkeit proportional dem Sinus des halben einseitigen Ausschlages. Bei einem Gal-

vanometer von erheblicher Empfindlichkeit, und ein solches musste benutzt werden, hat aber infolge der grossen Schwingungsdauer auch eine schwache Dämpfung, einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Grösse des ersten Ausschlag; außerdem aber erhielt bei meinen Versuchen die Nadel den Stromstoss nicht in ihrer natürlichen Ruhelage, sondern in einer abgelenkten Lage infolge des Zweigstromes, welcher schon vor dem Stosse durch die Galvanometerleitung fliesst. Wie unter diesen Bedingungen die durch den Stoss ertheilte Geschwindigkeit aus den beobachteten Grössen zu berechnen ist, hat schon Hr. P. Culmann gezeigt.¹⁾

Wenn ϑ der variable Ablenkungswinkel, z der Dämpfungscoefficient ist, wenn ferner angenommen wird, dass das Drehungsmoment der Kräfte, welche die Nadel in die Gleichgewichtslage zurückzudrehen streben, proportional ϑ ist und die Richtkraft dividirt durch das Trägheitsmoment der Nadel $= n^2$ gesetzt wird, so gilt die Differentialgleichung:

$$(1) \quad \frac{d^2\vartheta}{dt^2} = - n^2 \vartheta - 2z \frac{d\vartheta}{dt},$$

deren Integral:

$$(2) \quad \vartheta = Ce^{-\kappa t} \sin \left(\frac{2\pi}{T} t + \gamma \right)$$

ist, wo anstatt der Constante n die Schwingungsdauer T eingeführt ist:

$$\frac{2\pi}{T} = \sqrt{n^2 - \kappa^2};$$

C und γ sind Integrationsconstanten.

Dieser Werth von ϑ gilt für die Schwingungen, welche die Nadel nach dem Stosse ausführt; der Stoss, dessen Dauer gegen die Schwingungsdauer der Nadel unendlich klein ist, soll zur Zeit $t = 0$ erfolgt sein; dann war für $t = 0$ ϑ gleich der constanten Ablenkung, welche der Zweigstrom hervorbrachte und welche ϑ_0 genannt werden soll. Es muss also sein:

$$(3) \quad \vartheta_0 = C \sin \gamma.$$

Ferner ist allgemein:

1) P. Culmann, Eine Methode zur experimentellen Bestimmung des Selbstpotentials einer Spirale. Inauguraldiss. Berlin 1884. Beibl. 9. p. 279. 1885.

$$(4) \quad \frac{d\vartheta}{dt} = C e^{-\kappa t} \left[\frac{2\pi}{T} \cos \left(\frac{2\pi}{T} t + \gamma \right) - x \sin \left(\frac{2\pi}{T} t + \gamma \right) \right].$$

Daraus folgt bei Einführung des natürlichen logarithmischen Decrments $\lambda = xT/2$:

$$\left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)_{t=0} = C \frac{2\pi}{T} \left(\cos \gamma - \frac{\lambda}{\pi} \sin \gamma \right)$$

und bei Benutzung von (3):

$$(5) \quad \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)_{t=0} = \frac{2\pi}{T} \left(\sqrt{C^2 - \vartheta_0^2} - \frac{\lambda}{\pi} \vartheta_0 \right).$$

War die Geschwindigkeit vor dem Stoss gleich Null, so ist dies die Geschwindigkeit, welche der Nadel durch denselben ertheilt worden ist. Nun folgt ferner aus Gleichung (4) für die Zeit t_m des ersten Umkehrpunktes:

$$(6) \quad t_m \left(\frac{2\pi}{T} t_m + \gamma \right) = \frac{\pi}{\lambda}$$

mit der Bedingung, dass t_m die kleinste positive Wurzel dieser Gleichung ist. Um nun auch bei der einzelnen Messung möglichst unabhängig zu werden von etwaiger Ungleichheit der beiderseitigen Ausschläge infolge asymmetrischer Stellung von Nadel und Rollen oder anderer Verhältnisse, sollen die beiden ersten Umkehrpunkte abgelesen werden; für den zweiten Umkehrpunkt ist $t = t_m + T/2$. Für die beiden ersten Umkehrpunkte soll ϑ gleich s_1 , resp. gleich $-s_2$ sein; also nach Gleichung (2):

$$s_1 = C e^{-\kappa t_m} \sin \left(\frac{2\pi}{T} t_m + \gamma \right)$$

$$s_2 = C e^{-\kappa \left(t_m + \frac{T}{2} \right)} \sin \left(\frac{2\pi}{T} t_m + \gamma \right).$$

Nenne ich den Schwingungsbogen zwischen dem ersten und zweiten Umkehrpunkte $2s$, so ist:

$$(7_a) \quad 2s = s_1 + s_2 = C e^{-\kappa t_m} \left(1 + e^{-\kappa \frac{T}{2}} \right) \sin \left(\frac{2\pi}{T} t_m + \gamma \right)$$

und unter Benutzung von (6):

$$(7_b) \quad C = 2s \sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2} \frac{e^{\kappa t_m}}{1 + e^{-\kappa \frac{T}{2}}}}.$$

Vermöge der Gleichungen (3), (6), (7_b) kann ich aus den beobachteten Grössen $x \lambda T \vartheta_0 s$ die Grössen $t_m \gamma C$ berechnen,

und mit C in (5) eingehend erhalte ich die Geschwindigkeit, welche der Stoss ertheilt hat.

Nun ist bei den Versuchen z und damit λ klein; in erster Annäherung wird daher aus (7b) $C = s$; diesen Werth kann ich für C in (3) annehmen; dann habe ich:

$$(8) \quad \vartheta_0 = s \sin \gamma,$$

sodass sich hieraus unmittelbar γ , dann aus (6) t_m und aus (7b) ein genauer Werth von C berechnen lässt. Wenn bei der Kleinheit von z und λ durchweg die zweiten und höheren Potenzen dieser Grössen vernachlässigt werden, vereinfachen sich die Gleichungen bedeutend. Aus (6) folgt dann:

$$\frac{\pi}{2} - \left(\frac{2\pi}{T} t_m + \gamma \right) = \frac{\lambda}{\pi}.$$

Setze ich den hieraus folgenden Werth von t_m in (7b) ein, entwickle die Exponentialgrössen in Reihen und vernachlässige die zweiten Potenzen von z und λ , so wird:

$$(9) \quad C = s \left(1 + \lambda - \lambda \frac{\gamma}{\pi} \right).$$

Da es mir nur darauf ankommt, eine der ertheilten Geschwindigkeit und damit dem Stromintegral und der electro-motorischen Kraft proportionale Grösse, welche ich S nennen will, zu haben, so kann ich nach (5) setzen:

$$(10) \quad S = \sqrt{C^2 - \vartheta_0^2} - \frac{\lambda}{\pi} \vartheta_0.$$

Die Gleichungen (8), (9), (10) werden im allgemeinen zur Berechnung der Beobachtungen dienen.

In vielen Fällen ist ϑ_0 sehr klein gegen s und damit auch gegen C ; dann wird die Rechnung einfacher. In (8) kann $\sin \gamma = \gamma$ gesetzt werden; setze $\gamma = \vartheta_0/s$ in (9) ein, so wird:

$$C = s(1 + \lambda) - \frac{\lambda}{\pi} \vartheta_0;$$

ferner kann in (10) die Wurzel entwickelt werden, und indem ich für C den eben angegebenen Werth einsetze, erhalte ich:

$$(11) \quad S = s(1 + \lambda) - \frac{2\lambda}{\pi} \vartheta_0 - \frac{1 - \lambda}{2} \frac{\vartheta_0^2}{s}.$$

Ob nach den Formeln (8), (9), (10) gerechnet werden muss, oder ob ϑ_0 so klein ist gegen s , dass in Anbetracht der Genauigkeit der Beobachtungen die Formel (11) genügt,

ist in jedem einzelnen Falle durch eine leichte Ueberlegung zu entscheiden.

Es ist noch zu bemerken: Die Differentialgleichung (1) setzt voraus, dass das Drehungsmoment der Kräfte proportional ϑ ist; richtiger wäre das Drehungsmoment proportional $\sin \vartheta$ gesetzt worden, da es sich hauptsächlich um den Erdmagnetismus (untergeordnet um die Torsion des Cocondadens) handelt. An Stelle von (1) hätte also gesetzt werden sollen:

$$(12) \quad \frac{d^2 \vartheta}{dt^2} = -n^2 \sin \vartheta - 2x \frac{d\vartheta}{dt}.$$

Setze ich die Dämpfung $x = 0$, so ergibt einmalige Integration:

$$(13) \quad \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)^2 = A^2 - 4n^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2},$$

wo A die Integrationskonstante ist.

Für die erste Maximalablenkung wieder $\vartheta = s_1$, für die zweite $\vartheta = -s_2$ gesetzt, erhalte ich, da beidemal $d\vartheta/dt = 0$ ist:

$$A = 2n \sin \frac{s_1}{2} = 2n \sin \frac{s_2}{2},$$

oder um analog zu verfahren, wie bei Ableitung der Gleichung (7b):

$$A = n \left(\sin \frac{s_1}{2} + \sin \frac{s_2}{2} \right).$$

Dies in (13) eingesetzt, gibt für $t = 0$, wo auch wieder $\vartheta = \vartheta_0$ zu setzen ist, für das Quadrat der durch den Stromstoß ertheilten Geschwindigkeit:

$$(14) \quad \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)_{t=0}^2 = n^2 \left[\left(\sin \frac{s_1}{2} + \sin \frac{s_2}{2} \right)^2 - \left(2 \sin \frac{\vartheta_0}{2} \right)^2 \right].$$

Setze ich andererseits in (1) die Dämpfung $x = 0$, so ergibt die der vorstehenden vollkommen analoge Rechnung:

$$(15) \quad \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)_{t=0}^2 = n^2 \left[\left(\frac{s_1 + s_2}{2} \right)^2 - \vartheta_0^2 \right],$$

welche Gleichung auch aus (5) für $x = \lambda = 0$ folgt. (14) unterscheidet sich von (15) dadurch, dass an Stelle von s_1 , s_2 , ϑ_0 zu setzen ist:

$$2 \sin \frac{s_1}{2}, \quad 2 \sin \frac{s_2}{2}, \quad 2 \sin \frac{\vartheta_0}{2}.$$

Da nun das vernachlässigte α tatsächlich klein ist, werde ich den Umstand, dass das Drehungsmoment der magnetischen Kräfte nicht proportional ϑ , sondern $\sin \vartheta$ ist, hinreichend berücksichtigen, wenn ich zur Berechnung der Beobachtungen in die Gleichungen (8), (9), (10), resp. (11) nicht die Winkel s_1 , s_2 , ϑ_0 , sondern die doppelten Sinus der halben Winkel einführe. ϑ_0 war nun bei allen Beobachtungen so klein, dass es merklich gleich $2 \sin(\vartheta_0/2)$ war. s_1 und s_2 waren stets so klein und so nahe gleich, dass:

$$\sin \frac{s_1}{2} + \sin \frac{s_2}{2} = 2 \sin \frac{s_1 + s_2}{4}$$

war. Statt also die Correction auf die doppelten Sinus der halben Winkel an s_1 und s_2 einzeln anzubringen, konnte sie an $s = (s_1 + s_2)/2$ angebracht werden. Endlich kam es mir nur darauf an, eine dem Stromintegral proportionale Grösse zu haben; war also bei Ablesung mit Fernrohr und Scala ϑ_0 die anfängliche Ablenkung des Galvanometers, m der unmittelbar abgelesene Schwingungsbogen vom ersten zum zweiten Umkehrpunkte, beides in Scalentheilen, so genügte es, $m/2$ durch Anbringung der Correction auf eine dem Sinus des halben Winkels proportionale Grösse zu reduciren,¹⁾ und mit dieser Grösse als s und dem direct gefundenen ϑ_0 in die Gleichungen (9) bis (11) einzugehen.

Es soll noch ein Einwand gegen die Methode besprochen werden, dessen Widerlegung die Versuche liefern müssen.

Die Intensität in der Hauptleitung ist bis zur Unterbrechung des Contactes c_1 ausserordentlich viel grösser, als in der Zwischenzeit, in welcher die Galvanometerleitung von grossem Widerstand an Stelle des kleinen Widerstandes von c_1 getreten ist. Die electromotorische Kraft der Polarisation wird daher vom Augenblicke der Unterbrechung von c_1 an beginnen abzufallen, und es fragt sich, wie dieser Abfall in der Berechnung sich geltend machen muss. Dass die Grösse S aus Gleichung (10) oder (11) proportional $\int idt$ ist, und dass i proportional der electromotorischen Kraft ist, bleibt ungeändert bestehen. Es sei gefunden worden bei eingeschalteter Zelle $S = A$, bei ausgeschalteter Zelle für die Batterie allein $S = B$, für ein Normalelement $S = N$. Dann ist, wenn

1) Siehe Kohlrausch, Leitfaden 1884. p. 158.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXIX.

E die electromotorische Kraft der Batterie, p die veränderliche electromotorische Kraft der Polarisation, n diejenige des Normalelementes ist, und wenn der nur sehr kleine Einfluss der Selbstinduction (s. p. 204) ganz vernachlässigt wird:

$$\frac{B - A}{N} = \frac{\int E dt - \int (E - p) dt}{\int n dt},$$

oder da allein p Function von t ist und die Integration über die Zwischenzeit von $t=0$ bis $t=\mathfrak{T}$ zu erstrecken ist:

$$\frac{B - A}{N} = \frac{1}{n \mathfrak{T}} \int_0^{\mathfrak{T}} p dt.$$

Unter Voraussetzung konstanter Polarisation p würde $(B - A)/N = p/n$ werden. Es ist also:

$$p = \frac{\int_0^{\mathfrak{T}} p dt}{\mathfrak{T}}.$$

Der Werth p , wie er sich aus den drei Grössen B , A , N bei Annahme konstanter Polarisation ergibt, ist also gleich dem Mittelwerthe der in Wirklichkeit veränderlichen Polarisation p vom Augenblick der Unterbrechung bis zur Zeit \mathfrak{T} . Alle bisherigen Methoden (abgesehen von den auf Intensitätsmessungen, wie im ersten Theile dieser Arbeit, beruhenden) ergaben den Werth der Polarisation nach Ablauf einer bestimmten kurzen Zeit. Diesen Methoden gegenüber hat bei meiner Methode also der Abfall der Polarisation nach der Unterbrechung der Electrolyse (streng genommen findet bei mir nur eine Verminderung der Intensität auf einen sehr kleinen Werth statt) einen weit geringeren Einfluss auf die Messung. In wie weit sich ein solcher doch noch geltend macht, ist experimentell zu entscheiden.

2. Einzelheiten der Ausführung.

Das benutzte Galvanometer war ein zur Messung von Stromstössen geeignetes Galvanometer von R. Voss in Berlin. Sein Widerstand war 764 S.-E. Für ein Milliontel Ampère gab dasselbe bei einem Scalenabstand von $2-2\frac{1}{2}$ m eine Ablenkung von rund 200 Scalentheilen.

Der sehr grosse Widerstand, welchen die Methode in

der Galvanometerleitung verlangt, wurde aus Graphitstrichen auf mattem Glas gebildet, von welchen ich mir einen Satz bis zu 40000 S.-E. herstellte.

Ausser dem Graphitwiderstand befand sich auch stets ein Widerstand von 1000 S.-E. in Gestalt eines Stöpselrheostaten in der Galvanometerleitung, um aus noch zu erwähnenden Gründen kleinere Widerstände aus der Galvanometerleitung ausschalten zu können. Der grosse Widerstand in der Galvanometerleitung machte es nothwendig, um Nebenschlüsse sicher zu vermeiden, den ganzen übrigen Stromkreis auf's sorgfältigste zu isoliren.

Durch ein System von Wippen, welche vom Platz vor dem Fernrohr aus dirigirt werden konnten, liessen sich alle Umschaltungen in schneller Folge machen; ebenso befand sich neben dem Fernrohr der Stromschlüssel, durch dessen Oeffnen der Electromagnet am Pendelunterbrecher das Pendel fallen liess.

Die Zwischenzeit \mathfrak{T} , d. h. die Zeit zwischen der Unterbrechung der beiden Pendelcontacte c_1 und c_2 , ist zunächst proportional der in Betracht kommenden Entfernungscomponente der beiden Contacte; diese ist durch die Zahl der Umdrehungen der Mikrometerschraube gegeben, welche die Verschiebung des beweglichen Contactes c_2 bewirkt. Diejenige Stellung des letzteren, bei welcher die Zwischenzeit = 0 ist, d. h. beide Contacte zugleich unterbrochen werden, die Nulllage, lässt sich bis auf $1/100$ Umdrehung der Schraube genau bestimmen in der folgenden von Hrn. Culmann¹⁾ angegebenen Weise. Der verschiebbare Contact c_2 wird in die Nähe der Nulllage gebracht, und zwar immer so, dass er vom Pendel zu zweit unterbrochen wird. Dann stellt man die Fussschrauben des Apparates so, dass das Pendel vermöge seiner Schwere den Hebel des festen Contactes c_1 wegdrückt, sich aber gegen den Hebel des verschiebbaren c_2 anlehnt, ohne ihn wegzudrücken, weil es der Druck beider Hebel zusammen nicht überwinden kann.

Wenn man nun den verstellbaren Contact c_2 nach der Nulllage hinrücken lässt, so nimmt sein Hebel das Pendel mit, bis die Nulllage erreicht ist; wird dieselbe überschritten,

1) Culmann, l. c. p. 21.

so bleibt das Pendel an dem Hebel des nun geschlossenen festen Contactes c_1 anliegen, während der Hebel des verschiebbaren c_2 vom Pendel zurückgehalten wird und nunmehr c_2 unterbrochen ist. Ob der eine oder der andere Contact geschlossen ist, erkennt man leicht an dem Schall, welches ein leichtes Klopfen gegen den Hebel erregt.¹⁾

Den Zeitwerth einer Umdrehung der Mikrometerschraube kann man in doppelter Weise bestimmen. Erstens mechanisch durch Berechnung der Geschwindigkeit des Pendels beim Durchgang durch die Ruhelage aus Schwingungsdauer, Entfernung von der Axe und Amplitude. In dieser Weise ergab sich der Werth eines Schraubenganges zu 0,0₃112 Secunden. Die Axenlager der Frictionsräder, auf welchen das Pendel lief, waren sehr ausgenutzt; infolge der starken Reibung ist daher der obige Werth unzuverlässig.

Die andere Bestimmungsweise ist die Pouillet'sche Zeitmessungsmethode, welche ich in derselben Weise wie Hr. Schiller anwendete.²⁾ So ergab sich der Werth eines Schraubenganges zu 0,0₃118 sec. Dieser zuverlässige Werth wurde zur Berechnung der jedesmaligen Zwischenzeit benutzt.

Wesentlich durch den Widerstand des festen Pendelcontactes c_1 ist die Intensität des vor der Zwischenzeit im Galvanometer vorhandenen Zweigstromes und damit die Ablenkung ϑ_0 bedingt. Nun geht aus Gleichung (10) p. 207 hervor, dass bei gleicher absoluter Sicherheit in der Bestimmung von C und ϑ_0 die Bestimmung der electromotorischen Kraft um so unsicherer ist, je kleiner $C - \vartheta_0$, oder je grösser ϑ_0 gegen C , d. h. gegen den nach dem Stromstoss stattfindenden Ausschlag ist. Ausserdem aber ist die Bestimmung von ϑ_0 weit weniger sicher, als diejenige des Ausschlages.

Letzteres lag vor allem daran, dass das Pendel localer Verhältnisse halber nicht auf einen erschütterungsfreien Pfeiler gestellt werden konnte; bei kleinen Erschütterungen änderte

1) In einer neuerdings erschienenen Arbeit gibt Hr. P. Culmann an, dass man noch genauer beim Anlegen der Finger gegen die Hebel durch das Gefühl erkennen kann, wann beide Contacte vom Pendel gleichzeitig geöffnet werden. Zürcher Vierteljahrsschr. 1888. p. 277; Beibl. 13. p. 562. 1889.

2) Schiller, l. c.; Wied. Electr. 4. p. 228.

sich aber der Widerstand des einem Mikrophoncontacte vergleichbaren c_1 und damit die Intensität des Zweigstromes, und um so stärker, je grösser diese war. Die durch ϑ_0 gemessene Intensität des Zweigstromes musste daher im Verhältniss zur Stärke des Stromstosses möglichst vermindert werden; dies konnte, wenn die Intensität des polarisirenden Stromes in der Hauptleitung nicht herabgesetzt werden sollte, durch Verringerung des Widerstandes von c_1 geschehen. Zu diesem Zwecke wurden bei manchen Versuchen die beiden Platinflächen des Contactes und ebenso die Axenenden des drehbaren Hebels galvanisch ganz dünn verkupfert und dann durch Bestreichen mit einem in Quecksilberlösung getränkten Fliesspapierstückchen mit einer ganz feinen Amalgamhaut versehen. Dadurch wurde der Widerstand von c_1 und damit die Ablenkung ϑ_0 sehr herabgesetzt.

Die erwähnten Schwankungen des Zweigstromes erschweren oft die Messungen in unangenehmster Weise; besonders günstig erwiesen sich Tage mit frischem Schneefall, durch welchen die Erschütterungen des Wagenverkehrs sehr vermindert werden. In allen Fällen musste zur Messung ein ruhiger Augenblick benutzt werden, in welchem die Galvanometernadel nur um einen Scalentheil oder weniger schwankte; bei der grossen Schwingungsdauer der Nadel (ca. 25 Secunden) liess sich dann hinreichend genau der Stromstoss gerade in einem Umkehrpunkt ertheilen, sodass die Voraussetzung von p. 206 erfüllt war, dass die Geschwindigkeit der Nadel im Augenblicke vor dem Stosse gleich Null sei.

In der Hauptleitung befand sich auch noch eine Tangentenbussole zur Ablesung der Intensität vor der Unterbrechung von c_1 , und ein Rheostat. Zunächst wurde bei Ausführung der Versuche in der angegebenen Weise das der electromotorischen Kraft proportionale S (Gleichung 10) bei eingeschalteter Zersetzungszelle ohne weiteren Widerstand in der Hauptleitung bestimmt. Dann wurde die Zelle ausgeschaltet und statt ihrer soviel Widerstand vom Rheostaten zugeschaltet, dass die Intensität vor Unterbrechung von c_1 in der Hauptleitung dieselbe war, wie bei eingeschalteter Zelle. Infolge dessen wurde die electromotorische

Kraft der Batterie E gemessen, nachdem die Intensität bis zur Unterbrechung von c_1 denselben Werth gehabt hatte, wie bei der Messung von $E - p$; wenn also E von der Intensität abhängig war, so konnte dies keinen Fehler verursachen. Damit aber der während der Zwischenzeit vorhandene einfache Stromkreis möglichst bei eingeschalteter und bei ausgeschalteter Zelle gleichen Gesammtwiderstand hatte, wie es die Proportionalität des Stromstosses mit der electromotorischen Kraft verlangte, wurde aus dem Rheostaten in der Galvanometerleitung ein gleicher Widerstand ausgeschaltet, wie in der Hauptleitung anstatt der Zelle eingeschaltet war. Die Messungen mit und ohne Zelle wurden bei einer Versuchsreihe abwechselnd in Pausen, mit Umkehr der Stromesrichtung im Galvanometer angestellt. Vor und nach einer solchen Reihe von Versuchen wurden mehrere Bestimmungen von S für die bekannte electromotorische Kraft eines Normalelements gemacht. Als solche dienten sogenannte „hohe“ Daniell.¹⁾, deren Constanz für die in Frage kommenden Bestimmungen vollkommen hinreichend ist. Zur Bestimmung von S wurden immer zwei solche Elemente hintereinander geschaltet benutzt. Da die electromotorische Kraft derselben nur bei geringer Intensität hinreichend constant ist, wurde bei ihrer Benutzung jedesmal gleichzeitig mit denselben in die Hauptleitung 1000 S.-E. vom Rheostaten eingeschaltet und ebensoviel aus der Galvanometerleitung ausgeschaltet.

In allerdings nur roher Weise lässt sich nach Ermittlung der Polarisation auch der Widerstand der Zersetzungszelle berechnen. Ist $E - p$ die in Volt ausgedrückte electromotorische Kraft: Batterie minus Polarisation, und ist J die an der Tangentenbussole abgelesene Intensität in Ampère, so ergibt das Ohm'sche Gesetz den Widerstand des ganzen Kreises in Ohm. Der Widerstand des ganzen Kreises bei eingeschalteter Zelle ist gleich dem inneren Widerstand der Batterie plus dem der Verbindungsdrähte plus dem des Contactes c_1 plus dem Widerstände der Zersetzungszelle. Da letzterer gross ist gegen alle übrigen, so kann der in obiger

1) Beschreibung bei Nahrwold, Wied. Ann. 5. p. 467. 1878; auch H. von Helmholtz, Wissensch. Abh. I. p. 900, Wied. Ann. 11. p. 738. 1880; Wied. Electr. 1. p. 762.

Weise berechnete Widerstand des ganzen Kreises als derjenige der Zersetzungszelle genommen werden.

3. Versuche.

a) Allgemeine Bemerkungen. — Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode für die Messung electromotorischer Kräfte überhaupt wurden zunächst einige Messungen mit constanten Elementen angestellt. Von 6 Normaldaniell wurde successiv einzeln und zu mehreren hintereinander die electromotorische Kraft bestimmt. Die einzelnen Elemente gaben bis auf 0,4 Proc. gleiche Werthe; die nach meiner Methode beobachteten Werthe der electromotorischen Kraft bei der Combination mehrerer Elemente ergaben sich stets bis auf höchstens 0,7 Proc. gleich der aus den Einzelwerthen berechneten electromotorischen Kraft.

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Polarisation waren Zelle und Electroden im allgemeinen dieselben wie bei den Messungen des ersten Theiles (p. 71). Die Einzelheiten waren manchmal verschieden und werden bei jeder Versuchsreihe erwähnt. Für einen Theil einer Versuchsreihe sollen die direct gemessenen Grössen ϑ_0 , die anfängliche Ablenkung, und m , der uncorrigirte Schwingungsbogen vom ersten zum zweiten Umkehrpunkte, sowie das aus diesen berechnete, der jedesmaligen electromotorischen Kraft proportionale S vollständig mitgetheilt werden (Tabelle IV). Die Verhältnisse waren relativ sehr ungünstig; die Werthe der Polarisation, welche in Tab. X angegeben sind, stimmen verhältnissmässig wenig gut überein, weil ϑ_0 gegenüber m recht gross ist und p nur etwa ein Fünftel von E beträgt.¹⁾ Für die Zwischenzeit \mathfrak{T} waren gruppenweis zwei verschiedene Werthe gewählt.

Nur für die zwei hohen Daniell durften die Werthe von S nach der abgekürzten Formel (11) berechnet werden; alle anderen Messungen mussten, wenn nicht Fehler bis zu mehreren Zehntel Daniell begangen werden sollten, nach den Gleichungen (8), (9), (10) berechnet werden.

Unmittelbar nach Anstellung einer jeden Messung, welche eine Unterbrechung nothwendig mit sich bringt, wurde der Strom sofort wieder durch die Zelle geschickt.

1) Vergl. die Auseinandersetzungen auf p. 212 und 228.

Tabelle IV.

Zwischenzeit $a = 0,00100$ Secunden, $E = 7$ Bunsen.
 $b = 0,00059$ "

Nr.	Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	Stromschaltung. Zersetzungszelle:	ϑ_0	m	S
8	2 ^b 20 ^m		eingeschaltet	16,5	82,0	38,67
9	2 27	a	ausgeschaltet; statt ihrer 50 S.-E.	19,7	101,8	48,35
10	2 47		eingeschaltet	16,8	82,2	38,65
11	3 ^b 7 ^m		eingeschaltet	20,2	60,9	23,62
12	3 16	b	ausgeschaltet; statt ihrer 51 S.-E.	17,0	65,2	28,68
13	3 35		eingeschaltet	22,1	62,3	22,83
14	3 ^b 55 ^m		eingeschaltet	18,0	83,4	38,76
15	4 1	a	ausgeschaltet; statt ihrer 50 S.-E.	17,2	100,9	48,85
16	4 23		eingeschaltet	27,0	92,1	38,55
17	4 29		ausgeschaltet; statt ihrer 50 S.-E.	25,4	107,8	48,99
18	2 hohe Daniell	a	Mittelwerthe aus je 7, resp. 8 Messungen	0,27	16,828	8,691
19		b		0,42	9,935	5,111

Aus den Werthen von S ergibt sich die Polarisation in Daniell beispielsweise gleich:

$$\frac{S_0 - \frac{S_8 + S_{10}}{2}}{S_{18}/2} \quad \text{oder} \quad \frac{S_{12} - \frac{S_{11} + S_{13}}{2}}{S_{19}/2},$$

wo die Indices die Nummer der Messung bezeichnen.

Bemerkenswerth ist die Zunahme von ϑ_0 während der Dauer der Beobachtungsreihe; es hatte bei der ersten Messung der Reihe, 28 Minuten nach Beginn des Stromes, einen Werth von 9,6. Diese Zunahme ist leicht erklärlich: die Contactflächen von c_1 waren vor der Reihe frisch amalgamirt worden; Staub und Oxydation vermehrten im Laufe der Messungen den Widerstand des Contactes mehr und mehr.

Die vorstehende Tabelle möge genügen, um von den Verhältnissen der direct gemessenen Grössen, sowie der Art und Weise, wie die Beobachtungen angestellt wurden, eine zahlenmässige Vorstellung zu geben; von den übrigen noch wiedergegebenen Versuchen sollen nur die aus den Grössen S berechneten Werthe der electromotorischen Kräfte, sowie die Intensitäten des polarisirenden Stromes und die Widerstände der Zersetzungszelle mitgetheilt werden.

b) Versuche bei grosser Zwischenzeit (0,00627 Secunden) für verschiedene Intensitäten. — Eine Reihe von Messungen wurde angestellt bei einer Zwischenzeit von 0,00627 Secunden. Die 0,08 mm dicken Platindrähte, welche als Electroden dienten, waren etwa 50 mm lang. Bei jedem Versuch wurde frische 40 procentige Schwefelsäure in die U-Röhre gefüllt; diese selbst wurde wie immer in kleingestosenes Eis gesetzt (s. p. 70). Vor jeder Benutzung wurden die Electroden ausgeglüht, um wesentliche Veränderungen derselben zu verhüten. In die Galvanometerleitung waren 20000 S.-E. Graphit und 1000 S.-E. vom Stöpselrheostaten eingeschaltet, wenn in der Hauptleitung kein Widerstand vom Rheostaten eingeschaltet war. Ich theile vier der Versuchsreihen auszugsweise mit; die electromotorische Kraft der Batterie und damit die Intensität war stufenweise immer grösser.

Tabelle V.

Batterie	Zeit nach Beginn des Stromes	Electromotorische Kraft in Daniell		Intensität des polarisirenden Stromes	Widerstand der Zersetzungszelle
		E	p		
1 Bunsen	— ^h 40 ^m	2,78	2,17	0,0017 Amp.	396 S.-E.
	1 45	2,71	2,25	0,0013 "	421 "
	2 50	2,65	2,28		
	3 5	2,64	2,27	0,00074 "	590 "
1 Daniell	3 40	2,61	2,26	0,00066 "	630 "
	1 ^h 5 ^m	3,44	2,26	0,0141 Amp.	99 S.-E.
	1 30	3,43	"		
	2 20	3,45	2,28	0,0113 "	123 "
2 Grove	3 10	3,39	2,22		
	3 40	3,47	2,26	0,00916 "	157 "
	1 ^h 55 ^m	5,035	2,168	0,199 Amp.	17,1 S.-E.
	2 50	5,066	2,207	0,173 "	19,7 "
3 Grove	3 10	5,063	2,213		
	3 25	5,061	2,212	0,182 "	18,6 "
	3 45	5,047	2,209		
	— ^h 30 ^m	6,804	2,166	0,413 Amp.	13,4 S.-E.
4 Grove	1 0	6,774	2,182		
	1 40	6,752	2,185	0,410 "	13,2 "
	2 20	6,716	2,204	0,410 "	13,1 "
	2 50	6,656	2,148	0,408 "	13,1 "

Ich hätte zu noch grösseren Werthen von *E* und der Intensität bei sonst ungeänderten Verhältnissen fortschreiten können; doch bot dies vorläufig kein Interesse. Zunächst ist ersichtlich, dass die gemessenen Werthe der Polarisation

während der Dauer eines Versuches allmählich grösser werden und nach Ueberschreiten eines Maximums wieder abnehmen. Dieses Verhalten wird auf p. 222 und 223 seine Erklärung finden. Die Maximalwerthe von p sind:

Bei der electromotorischen Kraft der Batterie:

1 Bunsen + 1 Daniell	$p = 2,28$ Dan.
2 Grove	2,28 "
3 "	2,21 "
4 "	2,20 "

Es ist sehr wohl denkbar, dass die schwache Abnahme des Maximums der Polarisation mit wachsender Intensität thattsächlich vorhanden ist, dass also bei den kleinsten Intensitäten, die wir benutzen, die Polarisation schon ihr Maximum erreicht, bei grösseren aber wieder kleiner wird; denn die Temperatur der Flüssigkeitsschichten an den Electroden muss bei stärkerer Intensität grösser sein, und die Polarisation nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die obigen Werthe für p geben jedenfalls sehr zuverlässig den Mittelwerth der Polarisation während der Zwischenzeit \mathfrak{T} an. Der eingehendsten Erwägung aber bedarf die Möglichkeit, dass die Polarisation während der Zwischenzeit schon erheblich abgenommen hätte, sodass die obigen Werthe für p erheblich kleiner wären, als die Polarisation während der Electrolyse. Dem gegenüber ist folgendes zu bemerken. Zunächst ist es höchst unwahrscheinlich, dass die Polarisation während der Electrolyse für die eben mitgetheilte Serie von Versuchsreihen bei den höheren Intensitäten grösser gewesen sei, als bei den kleineren, während für das gemessene p (den Mittelwerth während der Zwischenzeit) sich in geringem Maasse die umgekehrte Veränderung ergibt; wenn auch nach der Unterbrechung die Polarisation sehr schnell abnähme, muss man doch erwarten, dass das gemessene p in demselben Sinne eine Abhängigkeit von der Intensität zeigt, wie die wirklich während der Electrolyse stattfindende Polarisation. Das gemessene p zeigt nun keine Zunahme mit steigender Intensität; also ist eine solche auch für die Polarisation während der Electrolyse nicht anzunehmen. Da nun die Polarisation kleiner als E sein muss, E in Tab. V aber im Minimum = 2,6 Daniell war, würde man aus dieser Erwägung schon zu schliessen haben, dass auch bei den

grössten Intensitäten die Polarisation während der Electrolyse nicht grösser als 2,6 Daniell gewesen ist. Aber auch dieser Werth muss noch als hoch erscheinen gegen die obigen Mittelwerthe von p für die Zwischenzeit; linearen Abfall der Polarisation nach der Unterbrechung vorausgesetzt, müsste sie bei einem Anfangswerth von 2,6 Daniell und einem Mittelwerth für die Zwischenzeit von 2,2 bis 2,3 Daniell, während der Zwischenzeit (0,00627 Secunden) um 0,6 bis 0,8 Daniell abgenommen haben, was kaum annehmbar ist.¹⁾ Die Entscheidung hierüber mussten Versuche mit noch kürzerer Zwischenzeit liefern.

Aus der Serie von Versuchsreihen lässt sich auch noch einmal wieder ersehen, zu welchen absurden Folgerungen die Annahme eines von der Intensität unabhängigen Widerstandes der Zelle führen würde. Bei dieser Annahme würde aus zwei Intensitätsmessungen J_1 und J_2 , für zwei verschiedene Werthe der electromotorischen Kraft der Batterie, E_1 und E_2 , folgen:

$$\frac{E_1 - p}{E_2 - p} = \frac{J_1}{J_2}, \text{ woraus } p = \frac{E_1 J_2 - E_2 J_1}{J_2 - J_1}.$$

Wenn ich von der Reihe für (1 Bunsen + 1 Daniell), welche starke allmähliche Abnahme von E und J zeigt, die Endwerthe, von den übrigen Reihen die Mittel aller Werthe von E und J nehme, erhalte ich die zusammengehörigen Paare:

	α	β	γ	δ
1 Bunsen + 1 Daniell	2 Grove	3 Grove	4 Grove	
E	2,61	3,44	5,05	6,74
J	0,0366	0,0115	0,185	0,410

Es ergibt sich dann nach der obigen Formel die Polarisation:

$$\begin{aligned} \text{aus } \alpha \text{ und } \beta \text{ zu } 2,57 \text{ Daniell;} \\ " \beta " \gamma " 3,34 " \\ " \gamma " \delta " 37 " \end{aligned}$$

also wie bei der Berechnung nach der Ohm'schen Methode im I. Theile dieser Arbeit sehr grosse und mit steigender Stromstärke bis zur höchsten Intensität immer noch wachsende Werthe. Diese enorme Zunahme wäre gänzlich un-

1) Hr. Bernstein fand mit seinem Rheotom in 0,001 898 Secunden einen Abfall der Polarisation von 1 Proc. Pogg. Ann. 155, p. 177. 1875.

vereinbar mit der annähernden Constanze der Mittelwerthe von p , welche wir für die Zwischenzeit gefunden haben.

Wenn die gefundenen Werthe für p , den Mittelwerth der Polarisation während der Zwischenzeit, auch für den Werth derselben während der Electrolyse genommen werden, so ergeben sich für den Widerstand der Zelle die in der Tabelle V angegebenen Werthe. Dieselben nehmen von etwa 600 S.-E. bei den kleinsten Intensitäten ab bis auf 13 S.-E. bei den grössten Intensitäten. Dabei ist nun aber zu bemerken, dass bei den kleinen Intensitäten schon ein geringer Abfall der Polarisation während der Zwischenzeit den Werth des Widerstandes in der Rechnung viel zu gross erscheinen lassen muss. Denn $E - p$ war bei den Versuchen für 1 Bunsen + 1 Daniell nur 0,3 bis 0,5 Daniell; wenn aber p nur um 0,1 Daniell kleiner wäre, als die Polarisation während der Electrolyse, müsste sich der Widerstand der Zelle nach dem Ohm'schen Gesetz um ein Drittel bis ein Fünftel seines Werthes zu gross ergeben. Wegen dieser Unsicherheit wage ich auch nicht zu behaupten, dass die stellenweise hervortretende Veränderlichkeit des Widerstandes während der Dauer eines Versuches wirklich stattgefunden hat.

c) Verkleinerung der Zwischenzeit bei geringen Intensitäten. — Es wurde zunächst eine Reihe von Versuchen angestellt, um für kleine Intensitäten zu ermitteln, ob sich bei Verminderung der Zwischenzeit erheblich grössere Werthe für p ergeben würden. Die Batterie war bei denselben 1 Bunsen + 1 Daniell; die feinen Platindrahtelectroden ca. 33 mm lang; die Zelle mit 40procentiger Schwefelsäure gefüllt und wie bei allen übrigen Versuchen in kleingeschossenes Eis gesetzt. Die Intensität des polarisirenden Stromes war immer sehr klein; ungefähr 0,001 Ampère; genauer wurde sie nicht bestimmt. Bei Ausschaltung der Zelle wurde anstatt ihrer jedesmal 1000 S.-E. in die Hauptleitung eingeschaltet (und ebensoviel aus der Galvanometerleitung ausgeschaltet), wobei dann die Intensität etwas grösser war, als bei eingeschalteter Zelle. Um den Einfluss einer Verkleinerung der Zwischenzeit möglichst hervortreten zu lassen, wurden die Messungen abwechselnd bei verschiedenen Zwischenzeiten vorgenommen, z. B. eine erste Bestimmung der Pola-

risation bei der Zwischenzeit a , eine zweite bei der Zwischenzeit b , dann eine dritte wieder bei der Zwischenzeit a ; unter der Annahme linearer Veränderung der Polarisation mit der Zeit wurde dann aus der ersten und dritten Messung durch Interpolation berechnet, welchen Werth man bei der Zwischenzeit a zur Zeit der zweiten Messung erhalten haben würde. Die Differenz des interpolirten Werthes mit dem, welchen für die Zwischenzeit b die zweite Messung ergeben hatte, wurde als durch die Variation der Zwischenzeit hervorgerufen betrachtet. Von grösseren Werthen der Zwischenzeit anfangend wurde zu immer kleineren fortgeschritten. Die Resultate einer derartigen Versuchsreihe gibt die folgende Tabelle.

Tabelle VI.

Zwischenzeit $a = 0,00840$ Secunden.
 $b = 0,00426$ "
 $c = 0,00319$ "

In die Galvanometerleitung eingeschaltet 40000 S.-E. Graphit,
 und 1000 S.-E. vom Stöpselrheostat.

Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischen- zeit	E Daniell	p	Interpolation für p aus den beiden be- nachbarten Werthen	Differenz
1 ^b 20 ^m	a	2,525	2,098		
2 25	b	2,564	2,217	2,127	0,090
2 55	a	2,564	2,141	2,210	0,069
3 25	b	2,567	2,202	2,150	0,052
3 55	a	2,525	2,160		
4 40	c	2,556	2,251	2,156	0,095
5 10	a	2,535	2,153	2,212	0,059
5 35	c	2,530	2,179		

Zunächst ist in der That das für die kürzere Zwischenzeit gefundene p jedesmal grösser als dasjenige für die längere Zwischenzeit. Die Polarisation nimmt also während der zur Anwendung gekommenen Zwischenzeiten schon merklich ab. Die Differenzen der für die Zwischenzeiten a und b gefundenen Werthe von p sind im Anfang der Versuchsreihe am grössten und werden immer kleiner; wird dann statt b die noch kleinere Zwischenzeit c mit a verglichen, so ergibt sich dabei zunächst eine grössere Differenz für die Werthe von p , die folgende Differenz ist aber auch wieder sehr viel kleiner. Dieses Verhalten zeigte sich in allen Fällen, in welchen vor der Versuchsreihe frische Säure in die Zelle

gefüllt war. War durch die Säure aber schon mehrere Stunden lang vor Beginn der Versuchsreihe ein Strom in demselben Sinne wie bei der Versuchsreihe geschickt worden, so zeigte sich die allmähliche Abnahme der Differenz der p -Werthe für verschiedene Zwischenzeiten entweder nur gering, oder gar nicht, z. B. in folgender Versuchsreihe.

Tabelle VII.

Zwischenzeit $a = 0,00840$ Secunden. $b = 0,00139$ "

In die Galvanometerleitung eingeschaltet 20000 S.-E. Graphit und 1000 S.-E. vom Stöpselrheostat.

Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischenzeit	E Daniell	p	Interpolation für p aus den beiden benachbarten Werthen	Differenz
— ^b 30 ^m	a	2,592	2,116		
— 55	b	2,601	2,298	2,153	0,145
1 • 20	a	2,599	2,190	2,302	0,112
1 50	b	2,564	2,308	2,196	0,112
2 15	a	2,586	2,201		

Die Erklärung dieses Verhaltens ist folgende. Der Abfall der Polarisation nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes beruht darauf, dass die Ionen, welche die Polarisation der Electrode hervorrufen, von dieser weg in die Flüssigkeit hinein diffundiren. Diese Diffusion und damit auch der Abfall der Polarisation geschieht umso langsamer, je mehr die von der Electrode entfernteren Flüssigkeitsschichten mit dem betreffenden Ion gesättigt sind. Je länger nun aber die Electrolyse schon gedauert hat, auf um so grössere Entfernung von der Electrode muss die Flüssigkeit mit dem Ion gesättigt sein, um so langsamer muss also auch die Diffusion der polarisirenden Ionen von der Electrode weg vor sich gehen, und um so langsamer fällt die Polarisation nach Unterbrechung des Stromes ab. Wenn die Dicke der mit dem betreffenden Ion gesättigten Schicht, welche die Electrode umgibt, eine gewisse Grösse erreicht hat, wird eine weitere Vermehrung ihrer Dicke die Diffusion nicht mehr merklich verlangsamen; dann ist die Schnelligkeit des Abfalles der Polarisation am kleinsten und nimmt bei längerer Dauer der Electrolyse nicht mehr weiter ab. Dieser Zustand war z. B.

bei den letzten vier Messungen der Polarisation in Tab. VII mit grosser Annäherung erreicht.

Auf die grössere Schnelligkeit des Abfalles der Polarisation, nicht aber auf einen kleineren Werth derselben vor der Unterbrechung ist auch, wie ich glaube, der Umstand zu schreiben, dass die ersten Messungen von p fast in allen Versuchsreihen erheblich kleiner ausfielen, als die folgenden. Letzteres zeigen z. B. die Serien der Tab. V. Wenn dagegen einmal durch längeren Strom dickere Schichten der Flüssigkeit um die Electroden gesättigt sind und nun der Strom auf kurze Zeit unterbrochen wird, so ergibt sich ganz kurze Zeit (höchstens 1 Minute) nach erneutem Stromschluss wieder derselbe Werth für p , wie vor der Unterbrechung. Es ist daraus zu schliessen, dass alsdann sowohl die Polarisation während der Electrolyse wieder denselben Werth erlangt hat, als auch der Abfall während der Zwischenzeit sich mit derselben Geschwindigkeit vollzieht.

Auf wesentlich derselben Ursache scheint mir auch die von Hrn. Bernstein gefundene Thatsache zu beruhen, dass die bei seinen Versuchen durch momentane Ströme hervorgebrachte Polarisation um so langsamer abfällt, je grösser ihr ursprünglicher Werth war, oder, was sich hiermit deckte, je grösser die Intensität des polarisirenden Stromes war.¹⁾ Um so dicker musste ja auch die gesättigte Schicht um die Electroden sein und um so langsamer ihre Zerstreuung durch Diffusion geschehen.

Dagegen die Wiederabnahme der Werthe von p nach längerer Dauer des Stromes, wie sie z. B. die Versuche von Tab. V zeigen, dürfte nicht an einer Wiederbeschleunigung des Abfalles der Polarisation nach der Unterbrechung liegen, sondern in einem Kleinerwerden ihres Werthes vor der Unterbrechung. Dieses Kleinerwerden würde man sich vielleicht durch Diffusion der neutralen electrolytischen Gase von der einen bis zur anderen Electrode erklären können, deren Polarisation sie dann herabsetzen; man kann auch daran denken, dass durch die Occlusion der Gase in den Platin-electroden, deren Oberfläche aufgelockert wird, was bei der Kleinheit der gesammten Oberfläche der feinen Drähte einen

1) Bernstein, Pogg. Ann. 155. p. 177. 1875; Wied. Electr. II. p. 736.

erheblich vermindernden Einfluss auf Stromdichtigkeit und damit auf die Polarisation haben kann.

Statt der 41000 S.-E., welche bei der Reihe von Tab. VI in der Galvanometerleitung eingeschaltet waren, waren bei Tab. VII nur 21000 S.-E. eingeschaltet, und zwar weil infolge der Kleinheit der Zwischenzeit b bei Tab. VII der Ausschlag des Galvanometers durch den Stromstoss bei 41000 S.-E. zu klein geworden wäre. Dadurch war bei Tab. VII die Voraussetzung der Proportionalität von Intensität des Stromstosses mit electromotorischer Kraft weniger gut erfüllt, als bei Tab. VI. Eine angenäherte Berechnung des Widerstandes der Zelle aus den Intensitätsmessungen ergab, dass derselbe kleiner als 500 S.-E. war. Nun ist die Intensität des Stromstosses bei eingeschalteter Zelle kleiner als bei ausgeschalteter Zelle: erstens wegen der Gegenkraft der Polarisation, zweitens wegen des Hinzutretens des Widerstandes der Zelle. Wird die Intensitätsverminderung aus letzterem Grunde nicht in Rechnung gezogen, so muss sich p zu hoch ergeben, und zwar kann, wie ein leichter Ueberschlag ergibt, der Fehler in Tab VII etwa 0,01 Daniell betragen haben.

Bei noch weitergehender Verkürzung der Zwischenzeit, wie sie z. B. bei den Versuchen der folgenden Tabelle vorgenommen war, war es nothwendig, den in der Galvanometerleitung zugeschalteten Widerstand auf 11000 S.-E. zu verringern; infolge dessen kann dort p um etwa 0,02 Daniell zu gross berechnet sein. In jeder einzelnen der Versuchsreihen sind alle p -Werthe aber mit demselben Fehler behaftet und die Differenz der p für verschiedene Zwischenzeiten, auf die es uns hauptsächlich bei diesen Versuchen ankommt, wird von dem Fehler also nicht berührt.

Von den folgenden Versuchsreihen mit noch kürzerer Zwischenzeit ist A eine Reihe mit frischer Säure, B eine solche, bei welcher schon mehrere Stunden vorher der Strom in demselben Sinne durch die Säure geleitet war; aus den erörterten Gründen zeigt daher A Abnahme der Differenz für die beiden p -Werthe bei verschiedener Zwischenzeit, während B viel kleinere gleichbleibende Differenz ergibt. Im übrigen sind alle Verhältnisse so, wie auf p. 220 angegeben.

Die Zwischenzeiten waren:

$$\begin{array}{ll} \text{bei der Reihe } A & a = 0,00139 \text{ Secunden} \\ & b = 0,00067 \quad " \\ \text{bei der Reihe } B & a = 0,00127 \quad " \\ & b = 0,00067 \quad " \end{array}$$

Tabelle VIII.

Bezeichn. der Ver- suchsreihe	Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischen- zeit	E	p	Interpol. für p aus d. beiden be- nachb. Werthen	Differenz
			Daniell			
A	15 ^m	a	2,569	2,195		
	52	b	2,600	2,330	2,231	0,099
	1 ^h 14	a	2,609	2,253	2,312	0,059
	1 35	b	2,619	2,294	2,246	0,048
	1 56	a	2,585	2,240		
B	1 ^h 40 ^m	a	2,661	2,444		
	2 5	b	2,634	2,461	2,436	0,025
	2 30	a	2,651	2,429	2,456	0,027
	2 57	b	2,661	2,451	2,426	0,025
	3 21	a	2,649	2,424		

Die Zwischenzeit noch weiter zu verkürzen, war bei den kleinen electromotorischen Kräften unmöglich, der Stromstoss hätte einen zu kleinen Ausschlag ergeben, um noch mit hinreichender Sicherheit messbar zu sein.

Was nun den Abfall der Polarisation betrifft, wie er sich aus diesen sämmtlichen Versuchen ergibt, so ist der selbe ziemlich beträchtlich; bei Sättigung der Flüssigkeitschichten an den Electroden ergibt Tabelle VII für die Zwischenzeit 0,00139 Secunden einen um etwa 0,12 Daniell höheren Werth, als für die Zwischenzeit 0,00840 Secunden, und Tabelle VIII B gibt für die Zwischenzeit 0,0,67 Secunden einen um 0,026 Daniell höheren Werth als für die Zwischenzeit 0,00127 Secunden. Aus der letzten Versuchsreihe würde sich unter der Annahme eines der Zeit proportionalen Abfalles der Polarisation als deren Werth für die Zwischenzeit 0, d. h. vor der Unterbrechung, berechnen lassen: $p = 2,479$ Daniell. Aus dem auf voriger S. angegebenen Grunde ist dieser Werth um etwa 0,02 Daniell zu gross; andererseits aber kann auch die Voraussetzung eines der Zeit proportionalen Abfalles nicht vollkommen erfüllt sein, sondern der Abfall in der Zeit bis zu 0,0,67 Secunden, der kleinsten bei diesen Versuchen benutzten Zwischenzeit, schneller gewesen sein, als später. Man wird daher anzu-

nehmen haben, dass etwa 2,5 Daniell der Werth der Polarisation vor der Unterbrechung gewesen sei, und dass nach den Zahlen der Tabelle VIII Reihe B meine Methode für eine Zwischenzeit von 0,0367 Secunden einen um etwa 0,04 Dan., für eine Zwischenzeit von 0,00127 Sec. einen um etwa 0,07 Dan., und nach dem Werthe der „Differenz“ in Tabelle VII für eine Zwischenzeit von 0,00840 Secunden einen um etwa 0,2 Daniell kleineren Werth von p , als den Anfangswerth, ergibt. Diese Zahlen gelten zunächst nur für die Verhältnisse, bei denen sie ermittelt sind; also für kleine Intensität (etwa 0,001 Ampère) des polarisirenden Stromes. Nun ist bereits erwähnt worden, dass Hr. Bernstein durch seine Messungen mit dem Rheotom das Resultat gewonnen hat, dass die Polarisation um so langsamer abfällt, je grösser die Intensität des polarisirenden Stromes war. Die Versuche der Tabelle V ergaben ferner bei kleinen wie bei grossen Intensitäten den Werth $p = 2,2$ bis 2,3 Daniell bei einer Zwischenzeit von 0,00627 Secunden. Für kleine Intensitäten wird der Werth der Polarisation vor der Unterbrechung nach dem Obigen etwa um 0,2 Daniell höher gewesen sein. Dies in Verbindung mit dem Bernstein'schen Resultat berechtigte mich zu der Erwartung, dass ich bei Verkürzung der Zwischenzeit auch für grosse Intensitäten nicht auf höhere Anfangswerthe von p , als für kleine Intensitäten geführt würde, also auf höchstens 2,5 Dan. Diese Erwartung wurde durch die Versuche vollauf bestätigt.

d. Verkleinerung der Zwischenzeit bei grossen Intensitäten. — Auch für grössere Intensitäten des polarisirenden Stromes habe ich eine erhebliche Anzahl von Messungen mit kürzeren Zwischenzeiten angestellt, als bei den Versuchen der Tabelle V, für welche zum Theil ebenfalls die Stromstärke grösser war, als bei den Tabellen VI—VIII. Es würde keinen Zweck haben, die Zahlen alle eingehend mitzutheilen. Bei Intensitäten von etwa 0,01 Ampère fand im wesentlichen ganz dasselbe Verhalten in Bezug auf den Abfall der Polarisation statt, wie es für Intensitäten von etwa 0,001 Ampère die eingehend mitgetheilten Versuche ergaben. Im Anfange nach Beginn der Electrolyse in frischer Säure nahm die Schnelligkeit des Abfalls von p nicht mit

derselben Regelmässigkeit ab, wie sie z. B. Tabelle VI und VIII A zeigten; dies ist wohl dadurch zu erklären, dass die lebhafte Gasentwicklung die mit dem betreffenden Ion gesättigten Schichten um die Electrode im Anfang nicht so regelmässig fortschreitend zur Entwicklung gelangen liess; es wurde aber nach kürzerer Zeit, als bei den schwachen Intensitäten, der Zustand erreicht, dass der Abfall der Polarisation weiterhin nicht mehr langsamer wurde, dass also eine gesättigte Schicht von beträchtlicher Dicke die Electroden umgab. Dabei war dann die Schnelligkeit des Abfalles bei Intensitäten von ungefähr 0,01 Ampère etwa dieselbe wie bei den kleineren Intensitäten von 0,001 Ampère; die für p gefundenen Werthe aber waren durchweg bei derselben Zwischenzeit etwas kleiner, als für die kleineren Intensitäten, sodass auch die Werthe der Polarisation während der Electrolyse, auf welche sich aus den Versuchen bei verkleinerter Zwischenzeit schliessen lässt, sich kleiner, zu etwa 2,4 Daniell ergaben.

Eine Versuchsreihe, welche derartige Verhältnisse darbietet, ist z. B. die Reihe A der Tabelle IX. Die Länge der feinen Drahtelectroden war 33 mm; die Batterie 3 Grove, der Electrolyt 40procentige, vorher unbenutzte Schwefelsäure, die Zelle wie immer in Eis; in die Galvanometerleitung 41000 S.-E. eingeschaltet. Die Zwischenzeiten waren (für die Reihe A) $a = 0,00199$ $b = 0,00104$ Secunden.

Tabelle IX.

Bezeichn. der Ver- suchsreihe	Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischen- zeit	E Daniell	p aus d. beiden benachbarten Werthen	Differenz $p_b - p_a$	Intens. des polarisi- renden Stromes Amp.	Widerstand der Zelle
A	2 ^h 20 ^m	<i>a</i>	5,05	2,25			
	3 10	<i>b</i>	5,00	2,26	2,21	0,05	0,0809
	3 57	<i>a</i>	4,99	2,18	2,26	0,08	0,0789
	4 43	<i>b</i>	5,02	2,26	2,18	0,08	0,0787
	5 31	<i>a</i>	4,89	2,18			
B		50 ^m	<i>a</i>	9,88	2,34		0,388
		1 ^h 42	<i>b</i>	9,92	2,45	2,33	+0,12
	2 28	<i>a</i>	9,83	2,32	2,29	-0,03	0,356
	3 13	<i>b</i>	9,68	2,13	2,32	-0,19	0,352
	3 59	<i>a</i>	9,61	2,32	2,18	-0,14	0,339
	5 4	<i>b</i>	9,50	2,23			26,5 "
						0,319	27,1 "

Aus der Differenz (in der Reihe A) von 0,08 Daniell für p bei den beiden Zwischenzeiten kann man bei Annahme eines der Zeit proportionalen Abfalles auf einen Anfangswert der Polarisation von etwa 2,35 Dan. schliessen.

Schreitet man durch Vergrösserung der electromotorischen Kraft der Batterie zu noch stärkeren Intensitäten fort, so wird der Abfall der Polarisation ganz entschieden langsamer, als bei den kleineren Intensitäten; der Abfall ist überhaupt mit Sicherheit nur zu constatiren für Messungen bei ziemlich grossen Zwischenzeiten (0,003 Secunden und mehr); bei kleineren Zwischenzeiten ist ein Abfall der Polarisation gar nicht mehr zu erkennen; er ist jedenfalls kleiner als der Beobachtungsfehler. Zu je grösseren Intensitäten und zu je kleineren Zwischenzeiten man fortschreitet, um so unsicherer wird die Bestimmung von p . Denn erstens ergibt sich p als Differenz der beiden unmittelbar aus den Messungen resultirenden Grössen E und $E - p$; je grösser also E , die electromotorische Kraft der Batterie, wird, um so unsicherer wird die Bestimmung von p , als einer relativ kleinen Differenz zweier grossen Werthe. Zweitens wird durch Verkleinerung der Zwischenzeiten der Ausschlag durch den Stromstoss vermindert, die vor dem letzteren bestehende Ablenkung ϑ_0 der Galvanometeradel wird aber nicht vermindert. ϑ_0 wird also bei Verkleinerung der Zwischenzeiten relativ immer grösser gegen den Ausschlag, und wie dadurch die Messungen unsicher werden, ist auf p. 212 gesagt. Durch diese beiden Umstände war der Vermehrung der Intensität des polarisirenden Stromes und der Verminderung der Zwischenzeit eine Grenze gesteckt. Eine der in beiden Beziehungen am weitest gehenden Versuchsreihen bei den 33 mm langen, 0,08 mm dicken Drähten war die Reihe B der Tabelle IX. Die Batterie bestand aus 6 Grove; die verdünnte Schwefelsäure hatte 53 Proc. Gehalt; die Zelle stand in Eis; in die Galvanometerleitung waren 41000 S.-E. eingeschaltet. Die Zwischenzeiten waren

$$a = 0,00190 \text{ Secunden},$$

$$b = 0,00094 \text{ " } .$$

Die erste Messung für die kleinere Zwischenzeit (b) ergibt zwar einen grösseren Werth von p , als die beiden ersten

Messungen für die grössere Zwischenzeit (*a*); die zweite Messung für *b* aber das Umgekehrte. Im Mittel ergibt sich für *p*: aus den Messungen bei der Zwischenzeit *a*: 2,33 Dani.

" " " " " " " *b*: 2,27 "

Es würde sich infolge der Versuchsfehler für die kleinere Zwischenzeit sogar ein kleineres Mittel von *p* ergeben, als für die grössere Zwischenzeit. Aus diesem und aus allen anderen Versuchen bei höheren Intensitäten muss man darauf schliessen, dass die Polarisation der feinen Platindrähte vor der Unterbrechung bei grossen Intensitäten einen kleineren Werth hat, als bei kleinen Intensitäten; nicht aber umgekehrt. Dass infolge der stärkeren Erhitzung der Flüssigkeit an den Electroden dies ganz plausibel erscheinen würde, habe ich bereits auf p. 218 erwähnt.

In der Reihe *B* der Tab. IX war die benutzte Säure 53 procentig, während ich sonst 40 procentige benutzte. Der Versuch war angestellt nach dem Erscheinen der mehrfach citirten Abhandlung von Hrn. Fromme, und da dieser seine hohen Werthe der Polarisation von 4 Daniell und mehr bei 48- bis 58 procentiger Säure erhielt, wollte ich einige Messungen nach meiner Methode unter möglichst ähnlichen Bedingungen anstellen. Die Oberfläche der Electroden war bei Hrn. Fromme beträchtlich kleiner, als bei mir; sie betrug bei ihm 0,8 qmm;¹⁾ meine 0,08 mm dicken Drähte würden bei 3,2 mm Länge dieselbe Fläche haben. Ich habe daher noch mehrere Versuchsreihen mit Drähten von solcher Länge angestellt und die Zwischenzeit wieder möglichst zu verkürzen gesucht.

Dieselben ergaben weder besonders hohe Werthe der Polarisation, noch schnellen Abfall derselben. Z. B. ergab eine Reihe, bei welcher ich wie Fromme 5 Bunsen als stromliefernde Batterie benutzte, bei welcher im übrigen alle Bedingungen so wie bei der Reihe *B* Tab. IX waren, folgende Mittelwerthe aus insgesamt 14 Einzelbestimmungen.

$$E = 9,38 \text{ Daniell.}$$

Für eine Zwischenzeit von 0,00202 Sec. *p* = 2,05 Daniell,

" " " " 0,00106 " *p* = 2,03 "

1) Fromme, Wied. Ann. 33. p. 80. 1888.

Die Intensität des polarisirenden Stromes war 0,198 Amp.; der Widerstand der Zersetzungszelle ergab sich zu 44,2 S.-E. Bei der Verkleinerung der Zwischenzeit wurde also kein grösserer Werth für p gefunden. Die einzelnen Werthe von p lagen zwischen 1,85 und 2,20 Daniell.

Da Hr. Fromme Intensitäten von 0,2 bis 0,3 Amp. benutzte, habe ich noch einige Reihen für 6 und 7 Bunsen als Batterie angestellt; auch sie ergaben keine wesentlich höhernen Werthe für p . Da infolge der geringeren Länge (3,2 mm) der Electroden die Intensität des polarisirenden Stromes kleiner, als bei der Reihe *B* der Tab. IX war, gleichzeitig aber die electromotorischen Kräfte E und $E-p$ grösser als bei derselben, war die anfängliche Ablenkung ϑ_0 der Galvanometernadel relativ kleiner gegen den Ausschlag durch den Stromstoss; ich konnte daher, ohne dass die Messungen von p allzu unsicher wurden, noch zu kleineren Werthen der Zwischenzeit heruntergehen. Das äusserste in dieser Beziehung habe ich bei der folgenden Versuchsreihe erreicht. Die Batterie bildeten 7 Bunsen, die Drähte waren nur 3,2 mm lang, im übrigen waren alle Bedingungen wie bei der Reihe *B* der Tab. IX.

Tabelle X.

Zwischenzeit $a = 0,00100$ Secunden,
 $b = 0,00059$ "

Zeit nach Beginn des Stromes	Zwischen- zeit	E Daniell	p	Intensität des polarisirenden Stromes	Widerstand der Zelle
— ^b 35 ^m	<i>a</i>	11,30	2,20		
1 0	"	11,27	2,18	0,2647 Amp.	40,8 S.-E.
1 34	<i>b</i>	11,43	2,36	0,2636 "	41,0 "
2 27	σ	11,13	2,23	0,2633 "	40,2 "
3 16	<i>b</i>	11,22	2,13	0,2626 "	41,2 "
4 1	<i>a</i>	11,24	2,35	0,2633 "	40,1 "
4 23	"	11,26	2,39		

Im Mittel ergibt sich:
 für die Zwischenzeit 0,00100 Sec. $p = 2,27$ Daniell,
 $" "$ " " " $0,00059$ " $p = 2,25$ " ,

also sehr nahe derselbe Werth. Ein Abfall der Polarisation ist mithin gar nicht zu constatiren.

Das Resultat der Versuche, bei grösseren Intensitäten (0,01 bis 0,4 Ampère) durch Verminderung der Zwischenzeit ein Urtheil über den Abfall der Polarisation nach der Unterbrechung und über ihren Werth vor der Unterbrechung zu gewinnen, ist also: Die Werthe des gemessenen p , des Mittelwerthes der Polarisation während der Zwischenzeit, ergeben sich für die kleinsten anwendbaren Werthe der letzteren etwa zu 2,3 Dani.; aus dem Abfall der Polarisation, soweit ein solcher mit Sicherheit zu constatiren ist, wie in Reihe A der Tab. IX, würde für deren Werth vor der Unterbrechung sich ein nur wenig höherer Werth, höchstens etwa 2,4 Daniell ergeben.

Diese Resultate stimmen auf's Beste überein mit den Versuchen der Tabellen V und den auf p. 218 und 226 aus ihnen gezogenen Schlüssen.

e) Nebensächliche Beobachtungen. — Bei den Versuchen mit grosser Intensität machte ich einige neben-sächliche Beobachtungen, über welche ich nun noch sprechen will. Nach der ersten Schliessung nahm jedesmal die Intensität des polarisirenden Stromes während etwa einer Viertelstunde beträchtlich ab. Dies könnte seine Ursache ausserhalb der Zelle, in Verminderung der electromotorischen Kraft der Batterie haben. Später nahm die Intensität dann nur noch langsam ab. Wenn nach einer einige Minuten dauernden Unterbrechung der Electrolyse, wie sie jede Messung mit sich brachte, der Strom wieder geschlossen wurde, war seine Intensität zuerst viel schwächer und stieg in einigen Minuten wieder auf denselben Werth, wie vor der Unterbrechung. Dies ist offenbar so zu erklären: die Säure war durch längeren Stromdurchgang vor der Unterbrechung trotz des umgebenden Eises erheblich erwärmt, ihr Leistungsvermögen also erhöht; während der Unterbrechung fand Abkühlung durch das die Zelle umgebende Eis statt; daher die kleinere Intensität bei erneutem Stromschluss.

Bei den Versuchen der Reihe B Tab. IX u. X, sowie den analogen, machte während der Electrolyse die Stromstärke stets schnelle und sehr beträchtliche Schwankungen, wie dies auch schon bei den Versuchen des ersten Theiles auf p. 71

der Fall war. Bei diesen 2 Versuchsreihen und bei anderen nicht aufgeföhrten konnte jederzeit durch Herausnehmen und Wiedereintauchen der Electroden bei übrigens ununterbrochenen Verbindungen das dem Leidenfrost'schen analoge Phänomen an den Electroden hervorgerufen werden (s. p. 84). Einige mal auch trat in der Säure von 53 Proc. spontan an der Anode die Erscheinung auf, welche durch die Bildung einer zähen concentrirten Schicht bedingt ist (s. p. 86). Ich glaube, dass die bei grossen Intensitäten besonders starken Schwanckungen in ursächlichem Zusammenhange damit stehen, dass die Bedingungen dem Eintreten des Leidenfrost'schen Phänomens günstig sind. Dem Eintreten desselben muss ein Zustand labilen Gleichgewichts vorhergehen; die grosse Intensität erzeugt eine der Siedehitze nahe Temperatur an der Electrode, und nur solange die lebhafte Gasentwickelung und dadurch bedingte Agitation der Flüssigkeit bestehen bleibt, wird die sehr heisse Schicht immer wieder zerstreut und die Bildung einer Dampfhülle um die Electrode verhindert werden. Aus diesem Zustand kann dann plötzlich durch Bildung der Dampfhülle der Uebergang in den anderen Zustand stattfinden, mit welchem die grosse Schwächung der Intensität infolge des grossen Widerstandes der Dampfhülle verbunden ist. In dem vorhergehenden labilen Zustande muss jeder geringfügige Umstand, welcher die Agitation der Flüssigkeit beeinflusst, auch den Widerstand der die Electrode umgebenden Schicht und damit die Intensität erheblich beeinflussen (was übrigens in geringerem Maasse auch bei kleineren Intensitäten der Fall sein muss).

Wie labil der Zustand vor dem Eintreten des Leidenfrost'schen Phänomens ist, zeigten die auf p. 84 erwähnten Versuche.

Bei den mitgetheilten Messungen war natürlich weder das Leidenfrost'sche Phänomen, noch die durch Bildung einer concentrirten Schicht hervorgerufene Erscheinung vorhanden, wenn beide auch zwischen den Messungen wiederholt eintraten, dann aber wieder beseitigt wurden. Ich habe aber auch einige Messungen der Polarisation angestellt, nachdem absichtlich an der Anode das Leidenfrost'sche Phänomen hervorgerufen war. Als Kathode diente ein Platinblech; als

Anode ein 3 mm langer, 0,08 mm dicker Draht, welcher vor dem Eintauchen in die Säure mit der Batterie von 8 Bunsen verbunden wurde. Die benutzte Schwefelsäure war 53 procentig. Die Zersetzungszelle befand sich in einem Wasserbad. In die Galvanometerleitung waren 41000 S.-E. zugeschaltet. Die Zwischenzeit betrug 0,00106 Secunden. Es fand sich bei je 4 Messungen:

<i>E</i>	13,00	12,90	13,00	12,92
<i>p</i>	1,91	1,86	2,05	1,52

Es ergeben sich also ziemlich niedrige Werthe der Polarisation. Bei der letzten Messung war die gesammte Flüssigkeit im Anodenschinkel der U-Röhre schon sehr warm geworden. Die Intensität des polarisirenden Stromes betrug etwa 0,0208 Amp. Der Widerstand der Zelle ergab sich in angenäherter Bestimmung zu 626 S.-E.; er war also sehr gross.

4. Schluss.

Das wichtigste Ergebniss meiner Polarisationsmessungen mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher ist, dass auch bei Platindrahtelectroden von sehr kleiner Oberfläche die galvanische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure keine höheren Werthe als etwa 2,5 Daniell annimmt. Die grössten Werthe derselben fanden sich für eine Intensität von etwa 0,001 Amp. (selbstverständlich müssen kleinere Intensitäten bei kleineren electomotorischen Kräften der polarisirenden Batterie auch kleinere Werthe für die Polarisation ergeben); bei höheren Intensitäten ergaben sich kleinere Werthe der Polarisation, bei etwa 0,4 Ampère 2,4 Daniell. Die Abnahme mit steigender Intensität wird man vermutlich der stärkeren Erwärmung der Flüssigkeit zuzuschreiben haben.

Indem das Resultat, dass die Polarisation auch bei den grössten Stromdichtigkeiten den Werth 2,5 Daniell nicht übersteigt, vorweg genommen wurde, ist bereits im ersten Theile dieser Arbeit die alsdann sich ergebende Abhängigkeit des Widerstandes der Zersetzungszelle von der Intensität in Tab. III berechnet worden, welche Abhängigkeit im zweiten Theile der Arbeit ihre Erklärung fand.

Zum Schluss komme ich auf eine Frage, welche im Zu-

sammenhange steht mit der galvanischen Polarisation bei grosser Stromdichtigkeit, nämlich der Frage, welchen Einfluss die Bildung von Ozon, Wasserstoffsperoxyd und Ueberschwefelsäure, welche eben bei grosser Stromdichtigkeit stattfindet, auf die galvanische Polarisation hat. Diese Superoxyde liefern durch spontane Zersetzung unter Wärmeentwicklung gewöhnlichen Sauerstoff; sie besitzen dem letzteren gegenüber also einen grösseren Vorrath an Energie. Man würde daher vielleicht erwarten können, dass durch ihre Bildung die galvanische Polarisation gegenüber dem Falle der gewöhnlichen Sauerstoffentwicklung vergrössert würde. Nun werden unter den Umständen, unter welchen meine Versuche angestellt sind, geringe Oberfläche der Anode, niedrige Temperatur, Schwefelsäure von 40 bis 50 Proc. Gehalt, bei den grossen Intensitäten grosse Mengen jener Superoxyde gebildet, bei den geringen Intensitäten aber fast gar nichts. Man wird daher aus den angestellten Messungen der Polarisation, welche bei allen benutzten Intensitäten nahezu denselben Werth ergaben, zu schliessen haben, dass ein erheblicher Einfluss der Bildung der Superoxyde auf die Polarisation nicht existirt. Für Wasserstoffsperoxyd muss dies als selbstverständlich erscheinen, denn dasselbe entsteht nach meinen früheren Untersuchungen durch einen nur secundären, rein chemischen Process aus der primär gebildeten Ueberschwefelsäure.¹⁾ Was die letztere betrifft, so habe ich durch Messungen der electromotorischen Kraft von Elementen: Platin | Schwefelsäure | Ueberschwefelsäure | Platin nachgewiesen,²⁾ dass die Polarisation der Anode allein, wenn an ihr ausschliesslich Ueberschwefelsäure durch einen reversiblen electrolytischen Process gebildet würde, etwa gleich 0,6 Dan. sein müsste, also ein Werth, der nicht höher ist, wie er auch sonst für das Minimum der Polarisation der Anode allein, bei welchem sichtbare Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs stattfindet, erhalten worden ist.

Daraus, dass die Bildung der Ueberschwefelsäure und des Ozons einen nachweisbaren Einfluss auf die galvanische

1) F. Richarz, Wied. Ann. **31**. p. 912. 1887; Ber. d. chem. Ges. **XXI**, 1669. 1888.

2) F. Richarz, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. p. 18. 1889.

Polarisation nicht ausübt, ist zu schliessen, dass derjenige primäre electrolytische Process, durch welchen die Grösse der Polarisation an erster Stelle bedingt ist, bei der Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs ebenso wie bei der Bildung von Ozon und Ueberschwefelsäure aus verdünnter Schwefelsäure unter sonst gleichen Umständen derselbe ist. Diesen Process hat man zu erblicken in dem Uebergange der electrischen Ladungen der Ionen zu den Electroden; die Potentialdifferenz der Electroden, welche erforderlich ist, um den Ionen ihre Ladungen zu entreissen, ist bei electromotorischen Kräften, welche sichtbare „Wasserzersetzung“ hervorbringen, die Polarisation.¹⁾ Im Falle der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure handelt es sich darum, dass dem Sauerstoff des Anion SO_4 oder HSO_4 seine negative Ladung, dem Kation H seine positive Ladung entrissen wird, und dieser Process ist es, welcher die Polarisation in erster Linie bedingt, mag nun weiterhin Ueberschwefelsäure, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd oder gewöhnlicher Sauerstoff gebildet werden.

Auf eine Consequenz soll noch hingewiesen werden. Wenn die Polarisation und damit die auf die Electrolyse verwandte Arbeit des electrischen Stromes dieselbe ist, einerlei ob gewöhnlicher Sauerstoff oder Ozon und Ueberschwefelsäure gebildet wird, muss nothwendiger Weise die secundäre Wärmeerzeugung in der Zersetzungszelle, welche den secundären Umwandlungen der Ionen entspricht, ceteris paribus bei der Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffs um so viel grösser sein, als bei der Entwicklung jener Superoxyde, wie der Wärmeentwicklung bei dem spontanen Zerfall der letzteren entspricht.

Dieser Schluss würde sich vielleicht experimentell controliren lassen.²⁾

Bonn, im Juli 1888.

1) H. von Helmholtz, Rede zu Faraday's Gedächtniss, Vorträge und Reden II. 275.

2) Vergl. Wied. Electr. 2. p. 906. 907.

IV. *Beiträge zur electromagnetischen Lichttheorie;* *von Franz Koláček.*

Zweite Abhandlung.¹⁾

Vorliegende Arbeit zerfällt in drei Theile. Der erste befasst sich mit der Theorie der circularen Doppelbrechung unter Zugrundelegung der Anschauungen über die Lichtvorgänge, welche Verf. in einer früheren Arbeit¹⁾ dargelegt hat. Der zweite Theil enthält eine Anwendung der metalloptischen Formeln auf das Problem der Strahlung glühender Metallbleche, im besonderen Erörterungen über Lambert's photometrisches Gesetz, sowie über die Polarisationsverhältnisse des ausgestrahlten Lichtes. Die Resultate stehen in hinlänglicher Uebereinstimmung mit Versuchen, welche in dieser Richtung von Hrn. Möller mit glühenden Platinblechen angestellt worden sind. Im allgemeinen ergibt sich die näherungsweise Richtigkeit des Lambert'schen Gesetzes für Stoffe, welche das von ihnen ausgesendete Licht ebenso stark absorbiren, wie die Metalle.

Im dritten Theil versucht Verf. eine qualitative Erklärung der eigenthümlichen Beugungerscheinungen zu geben, welche Hr. Willy Wien³⁾ an den Rändern dünner Metallschirme beobachtet hat.

1) Theorie der circularen Doppelbrechung.

Den Ausgangspunkt meiner früheren Arbeiten in diesem Gebiete bildet das Maxwell'sche Formelnsystem:

$$(1) \quad 4\pi \frac{\partial u}{\partial t} = 4X - \frac{\partial S}{\partial x} \text{ etc.,}$$

wobei u v w die augenblicklichen totalen Stromstärken in einem Punkte des Mediums bedeuten, auf welchen die elec-

1) Koláček, Wied. Ann. **34**, p. 673. 1888. Auf diesen Aufsatz beziehen sich die späteren Citate im Texte.

2) Möller, Wied. Ann. **24**, p. 266. 1884.

3) W. Wien, Wied. Ann. **28**, p. 117. 1886.

tromotorischen Kräfte $X Y Z$ einwirken. Für die Größen $\partial u / \partial t$ etc. wurden die folgenden Ausdrücke hergeleitet:

$$(2) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{dP}{dX} \right) + \frac{d\Omega}{dX} + \varrho Y - \tau Z \text{ etc.}$$

P und Ω sind quadratische Functionen von $X = \partial X / \partial t$, Y , Z mit constanten Coëfficienten, die sich im ersteren Falle durch die Dielectricitätsconstanten, im zweiten durch die Leistungsfähigkeiten des Mediums ausdrücken lassen, ϱ σ τ entsprechen einer dissymmetrischen Abhängigkeit der Leitungswiderstände von der Richtung, bedingen also das Hall'sche Phänomen. Sind die electricischen Bewegungen in einem bestimmten Moleculcomplex, der sich in einem polarisationsfreien Aether befindet, durch allgemeine Parameter $q_1 q_2 \dots q_n$ definiert, bedeutet ferner T das über die Moleculmassen ausgedehnte Volumintegral $\int d\tau P$, ist ebenso $H = \int \Omega d\tau$, sind ferner $R_1 R_2 \dots R_n$ lineare Functionen von $q_1, q_2 \dots q_n$ der Eigenschaft, dass $\sum_{n=1}^{n=n} R_n q_n$ identisch null wird, so lassen sich, wie früher gezeigt wurde, die allgemeinen Bewegungsgleichungen in der Form darstellen:

$$(3) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{dT}{d q_n} \right) - \frac{dT}{d q_n} + \frac{\partial H}{\partial q_n} + \varrho R_n + \frac{dF}{d q_n} = 0 \quad n = 1, 2, \dots$$

Diese Gleichungen entsprechen electricischen Eigenschwingungen mit von der Amplitude unabhängigen Perioden und Dämpfungsfactoren, wenn $X Y Z$ in der Form $X = \sum_{n=1}^{n=n} (q_n f_n)$, $Y = \sum (q_n g_n)$, $Z = \sum (q_n h_n)$ darstellbar sind, wo $q_1, q_2 \dots q_n$ blos von t , die $f g h$ blos von $x y z$ abhängen. Die Größen TH sind dann quadratische Functionen von $q_1 q_2 \dots$, und $dT / d q_n$ ist Null. Besteht in der Moleculmasse keine Disymmetrie des Widerstandes, so existiren, wie leicht nachzuweisen, n Hauptperioden, die unabhängig von einander existiren können; im Gegentheile zieht die Erregung einer bestimmten Hauptschwingungsdauer electriche Bewegungen in allen n Parametern nach sich. Es hat weiter keine Schwierigkeiten, aber auch kein Interesse, die Auflösungen von (3) im allgemeinen Falle hier anzugeben.

Die Grösse F ist ein mit:

$$\int d\tau \left[\left(\frac{dY}{dz} - \frac{dZ}{dy} \right)^2 + \left(\frac{dZ}{dx} - \frac{dX}{dz} \right)^2 + \left(\frac{dX}{dy} - \frac{dY}{dx} \right)^2 \right]$$

proportionaler Ausdruck, somit offenbar eine quadratische Function von $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n$ mit constantem Coefficienten. Da nun nach Maxwell für die magnetischen Kräfte $\alpha \beta \gamma$ die Relationen $\partial \alpha / \partial t = \partial Y / \partial z - \partial Z / \partial y$ bestehen, so ist F auch mit $\int d\tau (\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2 + \dot{\gamma}^2)$ proportionirt.

Befinden sich die Moleküle in einem polarisirbaren Aether, der von periodischen Wellen passirt wird, so ergibt sich zwischen ihm und den Molekülen eine Wechselwirkung, indem die von den Stromschwankungen im Aether herrührenden Kräfte $\xi \eta \zeta$ sich entsprechend den n Schwingungstypen der Moleküle in n allgemeine Kraftcomponenten zerlegen, wodurch in den Molekülen Schwingungen derselben Periode erzwungen werden, welche wieder auf den Aether inducirend zurückwirken. In der Gleichung (4):

$$(4) \quad \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T}{d\varphi_n} + \frac{dH}{d\dot{\varphi}_n} + \varrho R_n = - \frac{dF}{d\varphi_n}$$

ist dann linkerhand für φ_n zu schreiben:

$\varphi_n + \alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta$, wobei $\alpha_n \xi + \beta_n \eta + \gamma_n \zeta$ der Wirkung des Aethers entspricht.

Rechterhand, in $dF/d\varphi_n$, darf dies nicht geschehen.

Es ist nämlich F mit $\int (\dot{\alpha}^2 + \dot{\beta}^2 + \dot{\gamma}^2) d\tau$ proportional, wobei $\dot{\alpha} = \partial Y / \partial z - \partial Z / \partial y$ besteht; ferner genügen die Kräfte, welche vom Aether allein herrühren, in den Molekülen Gleichungen der Form $0 = \Delta X - dS/dx$ etc.; daraus folgt, dass sie als Derivationen eines Potentials dargestellt werden können, und insofern zum Werthe des α nichts beitragen.

Ueberhaupt folgt aus diesen Betrachtungen, dass, wenn in einem Raume mehrere Körper befindlich sind, in welchen electrische Bewegungen vor sich gehen, die Energieform F entsprechend der Anzahl der Körper durch eine Summe dargestellt werden kann, wobei für jeden Summanden blos jene Kräfte massgebend sind, die von seinen eigenen Stromschwankungen herrühren. Kurz, es existirt im Ausdrucke für F kein Glied, das von der Coexistenz seiner Theile herröhren

würde, da, wie leicht zu sehen, F nur der Selbstinduction der Körpertheile entspricht.

Aus demselben Grunde gelten für den intramolekularen Aether Gleichungen der Form:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_1 \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \sum A_n \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial t^2} \right) = \Delta \xi - \frac{\partial \sigma}{\partial x}; \quad \sigma = \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \\ K_2 \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \sum B_n \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial t^2} \right) = \Delta \eta - \frac{\partial \sigma}{\partial y} \\ K_3 \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + \sum C_n \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial t^2} \right) = \Delta \zeta - \frac{\partial \sigma}{\partial z}. \end{array} \right.$$

$\sum A_n \varphi_n$ etc. entsprechen der Rückwirkung der Moleküle auf den Aether; die Ausdrücke links in (5) sind mit du/dt , dv/dt , dw/dt proportionirt, bieten also ein Maass der totalen dielectrischen Verschiebung im Aether.

Die durch das Zusammenschwingen von Molekülen und Aether bedingten Bewegungen sind natürlich sehr complizirter Natur; und dürfte schon die genaue Ausarbeitung des Problems für ein im Aether gelegenes Molekül Schwierigkeiten bereiten. Die richtige Lösung wird selbstverständlich dem Energieprincip genügen, welches besagt, dass die Abnahme der Energien in Joule'scher Wärme zu suchen ist.

Naturgemäß müssen wir uns deshalb mit Lösungen begnügen, welche einem mittleren Zustande entsprechen, selbst auf die Gefahr hin, dass das Energieprincip nicht ganz genau erfüllt wird. Die erste sich hier darbietende Annahme ist die, für die von Molekül zu Molekül variablen ξ η ζ Mittelwerthe einzuführen, die in einem gegen die Wellenlänge kleinen Volumenelement als constant anzusehen sind, somit auch A_n B_n C_n α_n β_n γ_n constant zu setzen. Die sich hier aufzwingende Substitution eines mittleren homogenen Mediums an Stelle des wirklichen unhomogenen hat in sich mancherlei Willkürliches, und wir sind vor der Hand nicht im Stande, zwischen mehreren Annahmen, von denen jede nur genähert richtig ist, die richtige Wahl zu treffen. Die Unterschiede zwischen einigen solchen Differentialgleichungsgruppen, die ich gebildet habe, und von denen sogleich noch eine angeführt werden soll, äussern sich in geringfügigen Änderungen der Dispersionsformeln, auf das Problem der

Doppelbrechung und Reflexion bleiben sie ohne Einfluss. Zu einer solchen Gleichungengruppe kommen wir folgendermassen.

Wir denken uns ein vollkommen durchsichtiges homogenes mittleres Medium, dessen optische Zustände an einer Raumstelle durch die Grössen $\xi \eta \zeta \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n$ eindeutig bestimmt sind. Diese Grössen, kurz $\psi_1 \dots \psi_n$ genannt, sollen unabhängig sein. Dieser Bedingung genügen die von den Stromschwankungen im Aether und den Molekülen herührenden Kräfte; kann man doch jedem Punkte des Mediums eine willkürliche Strombeschleunigung ertheilen.

Die Energieform $2T$ sei per Volumeneinheit durch eine quadratische Form von $\xi \eta \zeta \varphi_1 \dots \varphi_n$ darstellbar, es sei also:

$$2T = \iiint dx dy dz (K_1 \dot{\xi}^2 + K_2 \dot{\eta}^2 + K_3 \dot{\zeta}^2 + 2 \dot{\xi} \Sigma \alpha_n \dot{\varphi}_n + 2 \dot{\eta} \Sigma \beta_n \dot{\varphi}_n + 2 \dot{\zeta} \Sigma \gamma_n \dot{\varphi}_n + \Phi),$$

wobei Φ eine quadratische Function von $\dot{\varphi}_1 \dots \dot{\varphi}_n$ allein sein soll.

Aehnlich bestehet $2F$ aus zwei Theilen, $2\Phi + 2\Sigma$, wobei Φ das Volumenintegral einer quadratischen Function von $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_n$, 2Σ dagegen durch $\iiint dx dy dz (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)$ ausgedrückt sein soll. Aus der für diesen Fall modifizirten Formel (3) folgt ohne weiteres:

$$(6) \quad \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T}{\partial \dot{\psi}_n} + \frac{dF}{d\psi_n} = 0 \quad \text{und} \\ \int (\delta F - \delta T) dt + \int_{t_1}^{t_2} \delta \psi_n \frac{dT}{d\psi_n} = 0.$$

Nun ist, wie (l. c. p. 682) gezeigt wurde:

$$\delta \Sigma = - \iiint dx dy dz \left(A X - \frac{\partial S}{\partial x} \delta X + \dots \right).$$

Dies gibt, in (6) eingeführt, und statt $\psi_1 \psi_2 \dots$ folgeweise $\xi, \eta, \zeta, \varphi_1 \dots \varphi_n$ geschrieben:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_1 \ddot{\xi} + \Sigma \alpha_n \ddot{\varphi}_n = A \ddot{\xi} - \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad K_2 \ddot{\eta} + \Sigma \beta_n \ddot{\varphi}_n = A \ddot{\eta} - \frac{\partial \sigma}{\partial y}, \\ \qquad \qquad \qquad K_3 \ddot{\zeta} + \Sigma \gamma_n \ddot{\varphi}_n = A \ddot{\zeta} - \frac{\partial \sigma}{\partial z}. \end{array} \right.$$

$$(8) \quad \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \Psi(\dot{\varphi}_n)}{\partial \dot{\varphi}_n} + (\alpha_n \ddot{\xi} + \beta_n \ddot{\eta} + \gamma_n \ddot{\zeta}) + \frac{d \Phi(\varphi_n)}{d \varphi_n} = 0, \quad n=1,2,3\dots$$

Für vollkommen durchsichtige Media ist diese Gleichungreihe mit jener identisch, die l. c. p. 694 aufgestellt wurde. Sind die Media nicht durchsichtig, so soll eine blos von $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n$ abhängige Zerstreuungsfunktion existieren, die den Verlust an optischer Energie in der Zeiteinheit ausdrückt; dann hat man in (8) zu schreiben:

$$(9) \quad \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \Psi}{\partial \dot{\varphi}_n} + (\alpha_n \ddot{\xi} + \beta_n \ddot{\eta} + \gamma_n \ddot{\zeta}) + \frac{d \Phi}{d \varphi_n} + \frac{d K}{d \dot{\varphi}_n} + \varrho R_n = 0,$$

$\sum_{n=1}^{n=n} (R_n \dot{\varphi}_n)$ soll identisch Null sein.

Ersichtlich sind diese Gleichungen (7) (9), obschon an der Hand usueller Anschauungen über Electricität abgeleitet, von weit allgemeinerer Gültigkeit, insofern man sich dieselben unabhängig von diesen Anschauungen bestehend denken kann.

Wir setzen nun behufs Integration von (7), (9) oder von (4) und (5), wobei, wie schon bemerkt, in (4) linker Hand statt $\varphi_n \dots \varphi_n + \alpha_n \ddot{\xi} + \beta_n \ddot{\eta} + \gamma_n \ddot{\zeta}$ zu schreiben ist:

$$\begin{aligned} \ddot{\xi} &= \alpha e^H; & \ddot{\eta} &= \beta e^H; & \ddot{\zeta} &= \gamma e^H; & \varphi_n &= \Phi_n e^H; \\ H &= vt + v\delta(lx + my + nz). \end{aligned}$$

Dabei ist $v = 2\pi\sqrt{1/\tau}$, δ , l , m , n sollen complex sein.

Aus (4) oder (9) folgt dann $\Phi_n = \Omega_n(\alpha_n \alpha + \beta_n \beta + \gamma_n \gamma)$; Ω_n ist eine Function von v und den physikalischen Constanten, die in (4) und (9) vorkommen. Ist das Medium vollkommen durchsichtig, so kommt in Ω_n nur v^2 vor, es ist also Ω_n reell. Ist es zudem noch circulär doppelbrechend, so ist $\Omega_n = \Omega_n' + \varrho v \Omega_n''$, wobei Ω_n' und Ω_n'' reell sind. Führt man den Werth von φ_n in (7) oder (9) ein, so folgt:

$$\begin{aligned} K_1(\alpha + \sum A_n \Omega_n(\alpha_n \alpha + \beta_n \beta + \gamma_n \gamma)) \\ = \delta^2(l^2 + m^2 + n^2)\alpha - \delta^2 l(l\alpha + m\beta + n\gamma). \end{aligned}$$

Ebenso lauten die anderen zwei Gleichungen. Nun ist der linke Theil in der letzten Gleichung nichts weiter als die Amplitude von du/dt , ist somit von der Amplitude der totalen dielectrischen Verschiebungscomponente α , die als Lichtvector definiert wurde, blos um einen Zahlenfactor ver-

schieden, somit gilt bei passender Wahl der Einheiten, in welchen $a b c$ gemessen werden:

$$(9_a) \quad \begin{aligned} K_1[a + \sum A_n \Omega_n(\alpha_n \alpha + \beta_n \beta + \gamma_n \gamma)] &= a, \\ K_2[\beta + \sum B_n \Omega_n(\alpha_n \alpha + \beta_n \beta + \gamma_n \gamma)] &= b, \\ K_3[\gamma + \sum C_n \Omega_n(\alpha_n \alpha + \beta_n \beta + \gamma_n \gamma)] &= c. \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen folgt durch Auflösung nach $\alpha \beta \gamma$ zufolge eines l. c. p. 677 angeführten algebraischen Satzes:

$$\alpha = \frac{df}{da} + rb - cq; \quad \beta = \frac{df}{db} + pc - ar; \quad \gamma = \frac{df}{dc} + qa - bp.$$

pqr sind von ν abhängige Constanten, die mit der Dissymmetrieconstante ϱ proportionirt sind; denn verschwindet diese, so gilt, wie l. c. p. 695 nachgewiesen wurde, einfach:

$$\alpha = \frac{df}{da}; \quad \beta = \frac{df}{db}; \quad \gamma = \frac{df}{dc};$$

f ist eine quadratische Function von abc mit constanten Coefficienten, die im allgemeinen complex sind, jedoch von lmn nicht abhängen. Die Grundgleichungen für circuläre doppeltbrechende und absorbirende Medien lauten demnach:

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{\delta^2} = (l^2 + m^2 + n^2) \left(\frac{df}{da} + rb - cq \right) - lN, \\ \frac{b}{\delta^2} = (l^2 + m^2 + n^2) \left(\frac{df}{db} + pc - ar \right) - mN, \\ \frac{c}{\delta^2} = (l^2 + m^2 + n^2) \left(\frac{df}{dc} + qa - bp \right) - nN, \\ N = l \frac{df}{da} + m \frac{df}{db} + n \frac{df}{dc} \\ \quad + l(rb - cq) + m(pc - ar) + n(qa - bp). \end{array} \right.$$

Aus (10) folgt, dass wenn gewisse Werthe von $ablmn$ genügen, auch die negativen Werthe genügen werden, wofür die Dissymmetrieconstanten pqr that'sächlich Constanten des Mediums sind, die an eine ausserhalb des Mediums gelegene Richtung nicht gebunden sind, wie dies der Fall wäre, wenn ein Körper durch magnetische Kräfte circular doppeltbrechend würde. Daraus folgt, dass in den natürlich circular doppeltbrechenden Krystallen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die Form der Bahnellipsen und der Umlaufssinn mit Bezug auf die Fortpflanzungsrichtung als Axe ungeändert bleibt, wenn der Strahl sich in entgegengesetzter Richtung fortpflanzt.

Von den Gleichungen (10) machen wir nun für den Fall Gebrauch, als das Medium vollkommen durchsichtig ist. Wir setzen δ, l, m, n reell, dann ist „ $-\delta^4$ “ die inverse Fortpflanzungsgeschwindigkeit, l, m, n die Richtungscosinuse der Wellennormale. Die Gleichungen (10) sind bezogen auf die drei uns unbekannten Dielectricitätshauptaxen des intramolekularen Aethers. Es seien nun $l'm'n'$, $l'm''n''$, $l''m'''n'''$ die Richtungscosinuse von drei neuen Coordinatenachsen. Multipliziert man (10) folgeweise mit $l'm'n'$, $l'm''n''$, $l''m'''n'''$ und addirt, so ergeben sich, die Lichtamplituden im neuen Coordinatensystem mit denselben Buchstaben bezeichnet, genau dieselben Formeln wie in (10), nur ist statt pqr zu schreiben $p'q'r'$, wobei:

$$\begin{aligned} p' &= p(m''n''' - n''m''') + q(n''l''' - l'n''') + r(l'n''' - m''l'''), \\ q' &= p(m'''n' - m'n''') + q(l'n''' - n'l''') + r(m'l''' - l'm'''), \\ r' &= p(m'n'' - n'm'') + q(n'l'' - l'n'') + r(l'm'' - m'l''). \end{aligned}$$

Die $p'q'r'$ sind daher positiv oder negativ zu nehmende Projektionen der ursprünglichen pqr auf die drei neuen Coordinatenachsen.

Bei natürlicher Circularpolarisation kann man stets die drei Coordinatenachsen zugleich mit ihren negativen Verlängerungen vertauschen und daher bewirken, dass der Winkel zwischen den zwei z -Axen ein scharfer ist. Unter dieser Restriction sind dann unter den neuen $p'q'r'$ die positiven Projektionen zu verstehen. Daraus geht hervor, dass die Gleichungen (10) für jede Richtung der Axen ihre Form beibehalten, und ferner, dass es eine von der Farbe abhängige Richtung gibt, die mit pqr proportionale Richtungscosinuse besitzt, und welche die merkwürdige Eigenschaft besitzt, dass senkrecht zu ihr verlaufende Wellen keine circulare Doppelbrechung erleiden, der Krystall mag ein- oder zweiaxig sein. Wir nennen sie Axe der circularen Doppelbrechung. Wir legen in dieselbe die Z -Axe, setzen also $p = 0, q = 0, r = R$. Wir haben dann statt (10):

$$\frac{a}{\delta^2} = \frac{df}{da} - lN + bR; \quad \frac{b}{\delta^2} = \frac{df}{db} - mN - aR; \quad \frac{c}{\delta^2} = \frac{df}{dc} - Nn.$$

Für $n = 0$ und wegen $la + mb = 0$ folgt tatsächlich:

$$\frac{a}{\delta^2} = \frac{\partial f}{\partial a} m^2 - \frac{\partial f}{\partial b} lm; \quad \frac{b}{\delta^2} = \frac{\partial f}{\partial b} l^2 - lm \frac{\partial f}{\partial a}; \quad \frac{c}{\delta^2} = \frac{\partial f}{\partial c} - Nn.$$

Kennt man diese Richtung, so sind die bei der Wahl eines neuen Coordinatensystems auftretenden $p q r$ nichts weiter als Projectionen von R , wobei, wie gesagt, bei natürlicher Circularpolarisation stumpfe Projektionswinkel vermieden werden müssen.

Es passire nun eine ebene Welle den Krystall in beliebiger Richtung. Die Wellennormale wählen wir zur z -Axe, setzen also in Gl. (10), die für jede Lage des Coordinatensystems gelten, $l=0, m=0, n=1$, die x - und y -Axe wählen wir so, dass $2f = Aa^2 + Bb^2$ wird.

Man hat so:

$$\frac{a}{\delta^2} = Aa + rb, \quad \frac{b}{\delta^2} = Bb - ra.$$

Die Grösse r ist an die Existenz des Dissymmetriekoeficienten ϱ in den Gl. (9) oder (4) gebunden. Vermöge der Art und Weise, wie das mit ϱ multiplizierte Glied R_n in (4) oder (9) auftritt, ist zu ersehen, dass es immer mit $2\pi\sqrt{-1}/\tau$ multiplizirt vorkommen muss, während AB blos von ν^2 abhängen, also reell sind.

$$\text{Wir setzen: } r = \frac{2\pi\gamma - 1}{\tau} \cdot \varrho\gamma.$$

so folgt:

$$\frac{a}{b} = \frac{2\pi}{\tau} \sqrt{-1} \varrho\gamma \frac{1}{\delta^{-2} - A} \quad \text{und} \quad (\delta^{-2} - A)(\delta^{-2} - B) = \frac{4\pi^2}{\tau^2} \gamma^2 \varrho^2,$$

und damit nach Zurückführung auf Reelles für die $\xi\eta$ Componente des Lichtvectors:

$$\eta = \cos \frac{2\pi}{\tau} (t + \delta z), \quad \xi = -\frac{2\pi}{\tau} \varrho\gamma \frac{1}{\delta^{-2} - A} \sin \frac{2\pi}{\tau} (t + \delta z).$$

Für δ sind die zwei Wurzeln der quadratischen Gleichung einzuführen. Man findet ohne Mühe die Sätze: In einer beliebigen Richtung pflanzen sich zwei elliptische Wellen mit den Geschwindigkeiten $\delta_1^{-1}, \delta_2^{-1}$ fort. Ihre Bahnen sind senkrecht zu einander gelegene, ähnliche Ellipsen, die bezüglich einander im verkehrten Sinne durchlaufen werden. Nennt man die Geschwindigkeiten $v_1 v_2$, so hat man:

$$\frac{1}{v_1} = \frac{\sqrt{\frac{A+B}{2}} - \sqrt{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2 + \frac{4\pi^2}{\tau^2} \gamma^2 \varrho^2}}{\sqrt{AB - \frac{4\pi^2}{\tau^2} \gamma^2 \varrho^2}},$$

$$\frac{1}{v_2} = \frac{\sqrt{\frac{A+B}{2}} - \sqrt{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2 + \frac{4\pi^2}{r^2} \gamma^2 \varrho^2}}{\sqrt{A B - \frac{4\pi^2}{r^2} \gamma^2 \varrho^2}}.$$

A und B sind, wie man leicht findet, die inversen Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes, das bei Abwesenheit der Circulardoppelbrechung längs der x -, resp. y -Axe schwingen würde. Ist $\gamma \varrho$ sehr klein, ferner $A=B$, betrachtet man also die Vorgänge, wie sie etwa beim Quarz längs der Axe vor sich gehen, so gibt eine genäherte Rechnung:

$$\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} = \frac{\lambda \pi}{r} \cdot \gamma \varrho \cdot \frac{1}{\sqrt{A^2}}.$$

Die Drehung der Polarisationsebene ω beträgt nun per Längeneinheit $\pi/r(1/v_2 - 1/v_1)$; daraus folgt, weil A mit dem Quadrat des Brechungsindex proportionirt ist, die Formel:

$$\omega = \frac{N^3}{\lambda^2} f(\lambda).$$

N ist der Brechungsindex, λ die Wellenlänge im Vacuum und $f(\lambda)$ ein mit $\gamma \varrho$ proportional von λ abhängiges Glied; zur Kenntniss von $f(\lambda)$ würde man erst nach thatssächlicher Auflösung von (9_a) gelangen.

Ist das Medium isotrop, also immer $A=B$, besteht jedoch Dissymmetrie infolge einer äusseren magnetischen Kraft H , die in der z -Axe verläuft, so hat man nach den angeführten Sätzen über Projection der Dissymmetriecoëfficienten $p \, q \, r$ bezüglich einer Richtung, die mit der magnetischen Kraft den Winkel ϑ bildet, für die Drehung der Polarisationsebene die Formel:

$$\omega = H \cdot \frac{f(\lambda) N^3}{\lambda^2} \cos \vartheta.$$

ϑ ist nicht mehr an die Bedingung $\vartheta < 90^\circ$ gebunden, wie dies bei den natürlichen circularen Medien der Fall war. Die natürliche Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten wird bekanntermassen als Drehung in den verschiedenartigst gelegenen Krystallmolekülen erklärt. Liegen auf dem Wege des Strahles N Moleküle, so ist die Zahl jener, deren Circularpolarisationsaxe mit dem Strahle den Winkel ϑ ein-

schliesst und die eine mit $\cos \vartheta$ proportionirte Wirkung hervorbringen:

$$\frac{N \cdot 2 \cdot 2 \pi d \vartheta}{4\pi} \sin \vartheta.$$

Die Drehung ist also das Product von:

$$N \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \sin \vartheta \cos \vartheta$$

und einer physikalischen Constante, somit von der Richtung unabhängig.

2. Theorie der Strahlung ebener Flächen.

Nach Untersuchungen von Arago und Desains strahlen glatte Metalloberflächen im glühenden Zustande in senkrechter Richtung natürliches, in schiefer Richtung auch polarisiertes Licht aus. Dies ist neuerdings von Hrn. Möller¹⁾ untersucht und bestätigt worden. Der polarisierte Anteil ist senkrecht zur Emanationsebene polarisiert und überwiegt bei grossen Emanationswinkeln weitaus den natürlich polarisierten, was auf Brechung hindeutet, da eine solche immer das senkrecht polarisierte Licht begünstigt. Es ist dies schon von anderen bemerkt worden. Es sei deshalb gestattet, die metalloptischen Formeln, die sich bei dem Reflexionsproblem so gut bewährt haben, hier in Anwendung zu bringen.

Die erste Frage ist nach der Beschaffenheit des aus dem Inneren des Metalls in die Luft dringenden Wellensystems; dasselbe soll sich ins Unbegrenzte ausbreiten und nicht in der nächsten Nähe der Metalloberfläche verlöschen, wie jene Wellensysteme, welche bei der totalen Reflexion an durchsichtigen Mitteln auftreten, und durch welche die von Fresnel und Quincke beobachteten Phänomene des Lichteindringens erklärt werden können.

Die Oberfläche des Metalls sei die xy -Ebene, auf der negativen z -Seite sei Metall, auf der positiven Luft. Wir betrachten zuvörderst die von einem Punkte einer dünnen inneren Metallschicht ausgehende Lichtbewegung und führen die nothwendigen Rechnungen bezüglich der magnetischen Ex-

1) Möller, Wied. Ann. 24. p. 266. 1884.

cursionen ξ, η, ζ aus, die in der Polarisationsebene verlaufen.

Wir setzen:

$$\begin{aligned}\xi &= \alpha_0 e^H, \quad \eta = \beta_0 e^H, \quad \zeta = \gamma_0 e^H, \quad l\alpha_0 + m\beta_0 + n\gamma_0 = 0, \\ H &= \nu(t + \delta(lx + my + nz)).\end{aligned}$$

Die im vorigen Abschnitte bezeichnete Function $f(a, b, c)$ reducirt sich für isotrope Körper auf $2f = M(a^2 + b^2 + c^2)$ und $p = q = r = 0$ setzend, folgt aus (10) $M\delta^2(l^2 + m^2 + n^2) = 1$. Dem in Luft austretenden Wellensystem sollen doppeltgestrichelte Buchstaben entsprechen. Die Grenzbedingungen für $z = 0$ fordern $\delta l = \delta' l'$, und da $\delta' l'$ reell ist, auch Realität von δl . Wir setzen also:

$$\delta l = -s \cos \alpha, \quad m = 0, \quad \delta n = -s \cos \gamma + \sqrt{1 - s'^2},$$

und bekommen für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht:

$$(11) \quad \eta = e^{\nu(t - sx \cos \alpha - sz \cos \gamma + \sqrt{1 - s'^2}z)}$$

für parallel polarisiertes dagegen:

$$(12) \quad \begin{aligned}\xi &= \frac{s \cos \gamma - s' \sqrt{1 - s'^2}}{\sigma - \sigma' \sqrt{1 - s'^2}} \cdot e^{\nu(t - sx \cos \alpha - sz \cos \gamma + \sqrt{1 - s'^2}z)}, \\ \zeta &= -\frac{\sin \gamma \cdot s}{\sigma - \sigma' \sqrt{1 - s'^2}} \cdot e^{\nu(t - sx \cos \alpha - sz \cos \gamma + \sqrt{1 - s'^2}z)},\end{aligned}$$

$$(13) \quad M^{-1} = s^2 - s'^2 - 2ss' \sqrt{1 - s'^2} \cos \gamma = (\sigma - \sigma' \sqrt{1 - s'^2})^2.$$

Hierdurch sind Wellen dargestellt, die längs der mit dem Einfallslothe den Winkel γ einschliessenden Wellennormale mit der Geschwindigkeit s^{-1} fortschreiten und denen als Extinctionsnormale die z -Axe zukommt. ss' sind, die Geschwindigkeit in Luft = 1 gesetzt, Brechungsindex und Extinctionsfactor der Wellen, deren Normalen den Winkel γ einschliessen, σ und σ' sind die für $\gamma = 0$ geltigen Hauptindices.

Die Gleichungen (12) genügen offenbar der Bedingung $l\xi + n\zeta = 0$ und haben überdies die Eigenschaft, für $\gamma = 0$ in die Formel (11) überzugehen.

Unsere Metallschicht sendet natürlich sehr verschiedenartige Wellen aus, unter ihnen auch solche von der Form (11) und (12). An der Grenzebene tritt eine Filtration derselben ein; jene von der Form (11) und (12) treten aus dem Metall aus und pflanzen sich ohne Extinctionsindex in der

Luft bis ins Unendliche fort, während alle anderen nach Passirung der Grenzebene allmählich verlöschen. Zu diesen wollen wir noch zurückkommen.

Die Lösungen (11) und (12) besitzen eine charakteristische Fortpflanzungsrichtung; es würde also nahe liegen, Wellen, deren Fortpflanzungsrichtung mit dem Einfallslot den Winkel γ bilden, als Amplituden noch gewisse Functionen von γ anzuhängen, jene für $\gamma = 0$ der Einheit gleichgesetzt. Die weiteren Untersuchungen zeigen jedoch, dass man ohne diese Annahme auskommt; dieselbe wird auch bis zu einem gewissen Grade überflüssig. Denn im glühenden Zustande besitzen die Brechungsindices jedenfalls weit grössere Werthe, als im kalten.

Würde nämlich die von K u ndt beobachtete Proportionalität zwischen dem Brechungsindex und dem Leitungswiderstande bestehen bis zu Temperaturen, wo Glühen eintritt, so würde beispielshalber der Index von Platin auf das Dreifache anwachsen. Es würden mithin zum Austritte nur Strahlen gelangen, welche eine von der normalen wenig abweichende Richtung besitzen, weil dann schon bei kleinen Incidenzwinkeln totale Reflexion eintreten muss. Das Eintreten derselben wird noch durch einen anderen Umstand begünstigt. Die den Metallen in dünnen Schichten zukommende Durchsichtigkeit muss aufhören, wenn dieselben das betreffende Licht selbst auszustrahlen beginnen. Denkt man sich nämlich, einen Schluss von Kirchhoff wiederholend, eine vollkommen spiegelnde Röhre einerseits durch einen glühenden „schwarzen Körper“, andererseits durch einen vollkommenen Spiegel geschlossen und inmitten derselben unsere dünne Metallschicht, die für die von ihr ausgesendeten Strahlen durchsichtig bliebe, und alles auf gleicher Temperatur, so müsste die Temperatur derselben zu Gunsten des schwarzen Körpers sinken, was dem Carnot'schen Princip widerspricht. Die mit steigender Temperatur gesteigerte Undurchsichtigkeit des Metalls bewirkt aber laut Formel (13) eine intensive Steigerung der Brechungsindices mit wachsendem Winkel zwischen der Wellen- und Extinctionsnormale, sodass schliesslich bei nicht zu grossen Einfallswinkeln totale Reflexion eintreten muss.

Wir wollen also unter der Annahme, dass die Amplituden der von einem Punkte der Metallschicht ausgesendeten Wellen dieselben bleiben, jene des gebrochenen Lichtes bestimmen.

Die Wellennormale des reflectirten Lichtes schliesst mit der positiven z -Axe den Winkel $180 - \gamma$ ein, ihre Extinctionsnormale ist die negative z -Axe, es gilt also für diesen Strahl:

$$\delta l = \delta' l', \quad \delta' n' = -\delta n.$$

Ist β_0 die Amplitude des einfallenden, β_0' jene des reflectirten Strahles, β_0'' die des gebrochenen, so gilt (l. c. p. 710) für Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene:

$$\beta_0 + \beta_0' = \beta_0'', \quad M \delta n \beta_0 + M \delta' n' \beta_0' = M'' \delta'' n'' \beta_0''.$$

Daraus: $\beta_0''/\beta_0 = 2 M \delta n / (M \delta n + M'' \delta'' n'')$.

Führt man hier die Werthe ein:

$$\begin{aligned} \delta n &= -s \cos \gamma + s' \sqrt{-1}, \quad \delta'' n'' = -\cos \gamma'', \\ M^{-1} &= (\sigma - \sigma' \sqrt{-1})^2, \quad M'' = 1 \end{aligned}$$

(da die Lichtgeschwindigkeit in Luft = Eins angenommen wurde), so folgt:

$$\frac{\beta_0''}{\beta_0} = \frac{2(s \cos \gamma - s' \sqrt{-1})}{(s \cos \gamma - s' \sqrt{-1}) + \cos \gamma'' (\sigma - \sigma' \sqrt{-1})^2}.$$

Das Quadrat des Modulus gibt das Amplitudenquadrat A_s^2 des unter dem Winkel γ'' in Luft eintretenden senkrecht polarisierten Strahles, jene im einfallenden Strahle an der Grenzfläche = 1 gesetzt, also:

$$(14) \quad A_s^2 = \frac{4(s^2 \cos^2 \gamma + s'^2)}{(s \cos \gamma + \cos \gamma'' (\sigma^2 - \sigma'^2))^2 + [s' + 2\sigma\sigma' \cos \gamma'']^2},$$

für den parallel polarisierten Strahl gelten (l. c. p. 710) die Bedingungen:

$$\xi + \xi' = \xi'', \quad \zeta + \zeta' = \zeta''.$$

Wir setzen, die Exponentielle unterdrückend:

$$\begin{aligned} \xi &= -R n \delta, & \xi' &= -R' n' \delta', & \xi'' &= -R'' n'' \delta'', \\ \zeta &= R l \delta, & \zeta' &= R' l' \delta', & \zeta'' &= R'' l'' \delta''. \end{aligned}$$

Die Continuitätsbedingung $l \xi + n \zeta = 0$ ist hierdurch erfüllt. Weil nun $l \delta = l' \delta' = l'' \delta''$ und $n' \delta' = -n \delta$ besteht, so hat man $n \delta (R - R') = R'' n'' \delta''$ und $R + R' = R''$ und daraus:

$$R'' = \frac{2 R (s \cos \gamma - s' \sqrt{-1})}{\cos \gamma'' + (s \cos \gamma - s' \sqrt{-1})}.$$

Durch Substitution des $\xi \zeta$ in (12) findet sich $R = 1/(\sigma - \sigma' \sqrt{-1})$ und damit die Bewegung in der Luft:

$$\xi'' = \frac{R'}{(\sigma - \sigma' \gamma - 1)} e^H \cos \gamma'', \quad \zeta'' = - \frac{e^H \cdot R'}{(\sigma - \sigma' \gamma - 1)} \sin \gamma'', \quad (15)$$

und damit für das Amplitudenquadrat des unter dem Winkel γ'' in Luft austretenden Strahles, jenes im einfallenden in der Grenzebene = 1 gesetzt:

$$A_p^2 = \frac{4(s^2 \cos^2 \gamma + s'^2)}{(s \cos \gamma + \cos \gamma'')^2 + s'^2} \cdot \frac{1}{\sigma^2 + \sigma'^2}.$$

Zu einem gegebenen Werthe des Emanationswinkels γ'' in Luft findet sich laut (13) $s^2 - s'^2 = \sigma^2 - \sigma'^2$, $s s' \cos \gamma = \sigma \sigma'$, wegen $l \delta = l' \delta''$ noch $\sin \gamma'' = s \cdot \sin \gamma$, ferner:

$$2s^2 = \sin \gamma''^2 + \sigma^2 - \sigma'^2 + \sqrt{\Theta}, \quad 2s^2 \cos^2 \gamma = \sigma^2 - \sigma'^2 - \sin^2 \gamma'' + \sqrt{\Theta},$$

$$s^2 \cos^2 \gamma + s'^2 = \sqrt{\Theta}, \quad \theta = (\sigma^2 - \sigma'^2 - \sin \gamma''^2)^2 + 4 \sigma^2 \sigma'^2.$$

Die in (11) und (12) angeführten Wellen tragen selbstverständlich, wie alle von den Molekülen ausgehenden Bewegungen, mehr den Charakter elementarer Beugungswellen an sich; die austretenden näherungsweise ebenen Wellen werden in grösseren Entfernungen von der Oberfläche sich in Kugelwellen verwandeln; insofern finden wir uns vor ein Beugungsproblem gestellt, wenn wir die von der ganzen Oberfläche einem um r_0 entfernten Punkte zugestrahlte Bewegung zu bestimmen haben. Denn es ist wohl selbstverständlich, wird aber nicht immer mit Nachdruck betont, dass von einem Ausstrahlungsvermögen in einer bestimmten Richtung an sich nicht die Rede sein kann, da ja sonst die Gesamtstrahlung ∞ werden müsste. Die einem bestimmten Punkte $x'y'z'$ zugestrahlte Bewegung soll deshalb unter Zuhilfenahme des Kirchhoff'schen Beugungsprincips berechnet werden. Kirchhoff¹⁾ findet, wenn eine Function $\varphi(t, x, y, z)$ der Gleichung $d^3\varphi/dt^3 = a^2 \Delta \varphi$ genügt, dass sich der Werth dieser Function in einem bestimmten Punkte bestimmen lässt, wenn an der Oberfläche eines Raumes, in dem dieser Punkt enthalten ist, und in dem keine anderen Erregungspunkte vorhanden sind, der Werth des φ und $d\varphi/dt$, sowie jene von $f(t) = \partial \varphi / \partial n$ gegeben ist, die Normale ins Innere des Raumes positiv gerechnet.

1) Kirchhoff, Wied. Ann. 18. p. 663. 1883.

Und zwar ist:

$$(15) \quad 4\pi\varphi_0(t) = \int ds \left\{ \frac{d}{dn} \frac{1}{r_0} \varphi \left(t - \frac{r_0}{a} \right) - \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{r_0} \frac{\partial r_0}{\partial n} \frac{\partial \varphi \left(t - \frac{r_0}{a} \right)}{\partial t} - \frac{1}{r_0} f \left(t - \frac{r_0}{a} \right) \right\}.$$

Hierin bedeutet a die Lichtgeschwindigkeit.

Unser Punkt liege nun so weit von dem strahlenden Metallbleche, dass die Richtungen von den Punkten des letzteren zu unserem Punkte nahezu parallel sind. Unter $\varphi(t)$ verstehen wir die magnetische Excursion senkrecht zur Emanationsebene. In aller nächster Nähe der $z = 0$ -Ebene ist die in der Richtung zu unserem Punkte austretende Bewegung nahezu durch eine ebene Welle:

$$\varphi(t) = \eta = A_s \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(t - \frac{x \sin \gamma'' + z \cos \gamma''}{a} \right)$$

darstellbar. Es ist also:

$$\frac{\partial}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial z} \quad \text{gesetzt} \quad f(t) = \frac{\partial \varphi}{\partial n} = - \frac{\cos \gamma''}{a} \frac{\partial \varphi}{\partial t},$$

ferner ist $\partial r_0 / \partial n = -\cos \gamma''$. Von den drei Termen in dem Integral ist der erste gegen die anderen zwei von der Ordnung λ/r_0 unendlich klein, wenn λ die Wellenlänge bedeutet, sohin ist in unserem Punkte die η -Excursion gegeben durch:

$$4\pi\eta = \frac{4\pi A_s}{\lambda} \iint \frac{dx dy \cos \gamma''}{r_0} \cos \frac{2\pi}{\lambda} \left(t - \frac{r_0}{a} \right).$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass zwischen den an verschiedenen Punkten der Metallocberfläche austretenden Bewegungen bezüglich der Phase kein Unterschied vorliegt, indem sachgemäß nur ebene Elementarwellen vorliegen, nicht aber solche von endlicher Ausdehnung.

Da die von entfernter liegenden Punkten der Fläche ausgesandten Lichtstrahlen nicht interferenzfähig sind, so ist die Integration zuerst auf Flächenelemente auszudehnen, die gegen eine Wellenlänge sehr klein sind, und die von diesen gelieferten Intensitäten sind zu summiren.

Es ist mithin die Lichtstärke des senkrecht zur Emanationsebene schwingenden Lichtes in der Emanationsrichtung γ''

$$\text{mit } J_s = \frac{A_s^2}{\lambda^2} \frac{\cos \gamma''^2}{r_0^2} \text{ proportional.}$$

Dies ist die Lichtstärke, die von der Schicht herrührt, welche in der Tiefe z unterhalb der Metallocberfläche gelegen ist; sagen wir genauer von einer daselbst gelegenen Schicht, welche die Dicke Eins besitzt. Die Lichtmenge, die von der Schicht dz herstammt, ist also $J_s \cdot dz$ gleich. Wir haben nun die Rechnungen so geführt, als hätte das die Grenzebene treffende einfallende Licht die Amplitude Eins. Sagen wir nun, dass die Amplitude des einfallenden Lichtes an seiner Entstehungstelle den Werth Eins hat, so hat sie im Augenblicke, wo sie die Grenzebene erreicht, den Werth $e^{-\sigma^2 z^2 / t}$. Somit ist die von allen Schichten von $z = 0 - \infty$ ausgesendete Lichtmenge durch:

$$\int_0^{\infty} J_s \cdot dz \cdot e^{-z^2 / t} \frac{2\pi z}{t} \quad \text{oder durch} \quad \frac{t}{2 \cdot 2\pi s} J_s \quad \text{gegeben.}$$

Bis auf einen von der Entfernung und der Wellenlänge abhängigen Factor ist die Intensität unter dem Emanationswinkel γ'' gegeben durch $J_s = A_s^2 \cos \gamma''^2 / s'$. Genau ähnlich ist der Ausdruck für parallel polarisiertes Licht $J_p = A_p^2 \cos \gamma''^2 / s'$. Die Gesamtstrahlung ist $J = (A_s^2 + A_p^2) \cos \gamma''^2 / s'$, das Verhältniss des polarisierten Anteiles zum gesammten Lichte ist $(J_s - J_p) / (J_s + J_p) = (A_s^2 - A_p^2) / (A_s^2 + A_p^2)$.

Mit diesen Formeln habe ich unter Zugrundelegung des Brechungsindex $\sigma = 1,65$ (Kundt) und $\sigma' = 3$ (von Voigt¹⁾ aus Quincke's Messungen berechnet) für violettes Licht und Platin den Ausdruck $(J_s - J_p) / (J_s + J_p)$ und die Grösse $J / \cos \gamma''$ berechnet. Die angehängte Tabelle enthält nebenbei noch die Werthe von $(J_s - J_p) / (J_s + J_p)$, welche Hr. Möller²⁾ an glühendem Platin gefunden hat. Diese Werthe sind zu klein, wie er selbst bemerkt, weil das ausgestrahlte Licht nach dem Durchgange durch die matte Glastafel des Wild'schen Photometers eine theilweise Depolarisirung erfahren hat. Das Lambert'sche Gesetz selbst ist von Hrn. Möller bis zu Emanationswinkeln von 80° bestätigt worden; auch unsere Grösse $J / \cos \gamma''$ ist nahezu constant, somit das Lambert'sche Gesetz theoretisch als nahezu gültig nachgewiesen, selbst

1) Voigt, Wied. Ann. 23. p. 142. 1884.

2) Möller, Wied. Ann. 24. p. 266. 1884.

unter Zugrundelegung der hierfür, wie sich später zeigen wird, ungünstigen Constanten des kalten Platins.

γ''	0°	40°	50°	60°	70°	80°
4J : $\cos \gamma''$ (theor.)	0,1665	0,1663	0,1678	0,1657	0,1607	0,1444
$(J_s - J_p) : (J_s + J_p)$ (theor.) für $\sigma = 1,65$, $\sigma' = 3$	—	0,176	0,29	0,424	0,574	0,75
Theoret. Grenzwerth desselben für grosse σ und σ'	—	0,26	0,41	0,60	0,76	0,94
Beobachtet von Möller	—	0,13	0,29	0,33	0,71	0,74

Warum gibt nun die ziffernmässige Berechnung von $J/\cos \gamma''$ immer denselben Werth, und wann gilt das Lambert'sche Gesetz genau? Denken wir uns so grosse σ und σ' , oder so kleine γ'' , dass für den obigen Ausdruck $\Theta = (\sigma^2 + \sigma'^2)^2 - 2 \sin \gamma''^2 (\sigma^2 - \sigma'^2) + \sin \gamma''^4$ kurz $(\sigma^2 + \sigma'^2)^2$ geschrieben werden darf. Unter Zugrundelegung der Constanten des kalten Platins wie oben begeht man einen grössten Fehler von 10 Proc. bei $\gamma'' = 90^\circ$; unter Zugrundelegung dreimal so grosser Werthe des σ , σ' die dem glühenden Zustande entsprechen dürften, beträgt der grösste Fehler etwa 1 Proc. bei $\gamma'' = 90^\circ$, und ist für kleinere Emanationswinkel noch kleiner. Mit Zulassung derselben Fehlernähe lässt sich statt $s \cos \gamma'' \dots \sigma$, für $s' \dots \sigma'$ schreiben. Setzen wir also ein stark brechendes und stark absorbirendes Metall voraus, dann ist:

$$J = \frac{4}{\sigma} \cos \gamma''^2 \left[\frac{1}{(\sigma^2 + \sigma'^2) \cos \gamma''^2 + 2 \cos \gamma'' \cdot \sigma + 1} \right. \\ \left. + \frac{1}{\sigma^2 + \sigma'^2 + 2 \sigma \cos \gamma'' + \cos \gamma''^2} \right].$$

Setzen wir $\cos \gamma''$ gleich x , nennen $J/\cos \gamma''$ kurz $f(x)$. Dann hat, wie ein Blick auf die letzte Gleichung lehrt, $f(x)$ die Eigenschaft $f(x) = f(1/x)$, sodass, wenn wir diese Grösse ζ heissen, $x = \varphi(\zeta)$ und $1/x = \varphi(\zeta)$, also $[\varphi(\zeta)]^2 = 1$ für jedes ζ bestehen muss, was aber $\zeta = f(x) = J/\cos \gamma'' = \text{const.}$ fordert. Das Lambert'sche Gesetz gilt also streng für sehr grosse Indices, sehr genähert für die wirklichen strahlenden Körper.

Für den Grenzfall σ und $\sigma' \infty$ folgt unabhängig vom Stoffe:

$$(J_s - J_p) / (J_s + J_p) = (1 - \cos^2 \gamma') (1 + \cos^2 \gamma').$$

Dem entspricht die vierte Horizontalspalte der Tabelle. Diesen Grenzfall ausgeschlossen, dürften genaue photometrische Messungen des ausgestrahlten Lichtes an der Hand der entwickelten Theorie zu Aufschlüssen über die beiden Hauptindices führen.

Wir wenden uns noch in Kürze zu jenen Wellen, welche den Vorgang der totalen Reflexion begleiten, und dabei noch in Luft eindringen können. Vermöge der Relation $M'' = (\delta'' l'')^2 + (\delta'' n'')^2$, wobei die Constante M'' der Luft = 1 ist, wenn man hier selbst die Lichtgeschwindigkeit gleich Eins setzt, folgt $\delta'' l'' = \delta l = -s \sin \gamma$ und $\delta'' n'' = 1 - s^2 \sin^2 \gamma$. Es existieren deshalb in Luft Wellen der Form:

$$\frac{v(t - s \sin \gamma x)}{e} = \frac{-\frac{2\pi}{\tau} \sqrt{\delta^2 \sin^2 \gamma - 1}}{e}.$$

Es sind dies Bewegungen, die längs der Grenzfläche laufen und deren Amplitude mit ihrer Entfernung von der Grenzfläche nach einer Exponentiellen abnimmt. Zu ähnlichen Resultaten führt die Annahme von inneren Wellen, bei denen die Extinctionsnormale nicht in die z -Axe fällt. Wellen dieser Art treten bei totaler Reflexion beispielsweise aus Glas in Luft tatsächlich auf, wie Fresnel und Quincke beobachteten. Sollte denselben sonst keine Rolle in der Erscheinungswelt zukommen?

Hr. Bartoli hat einen Kreisprocess ausgedacht — denselben bespricht Hr. Boltzmann in diesen Annalen¹⁾ —, der uns vor die Alternative stellt, entweder das Carnot'sche Princip zu leugnen, oder anzunehmen, dass strahlende Energie auf Flächen einen Druck ausübt. Halten wir dies mit der charakteristischen Eigenschaft der letztbesprochenen Wellen zusammen, welche in sehr rascher Abnahme der Amplituden mit der Entfernung von der strahlenden Fläche besteht, so werden wir zu dem Schlusse geführt, dass strahlende Oberflächen infolge dieses Processes zurückzuweichen bestrebt sind, wie ein Reactionsrad. Nicht der Druck der

1) Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 31. 1884.

auffallenden Lichtwellen, sondern der Druck der ausgestrahlten Licht- oder Wärmewellen obiger Kategorie scheint den Radiometerflügel zu treiben. Der Extinctionsindex in Luft kann bei gewissen inneren Einfallswinkeln γ recht gross werden, sodass die Wellen sich nur millimeterweit, ja nur einige Wellenlängen weit in die Luft ausbreiten. Feine Stäubchen erfahren dann von letzteren eine Abstossung; hierdurch dürften sich die von Tyndall beobachteten staubfreien Räume in nächster Nähe von glühenden Platinsträhen erklären; nur diese Wellen, nicht aber die gewöhnlichen ins Unendliche laufenden Licht- und Wärmewellen besitzen das hierzu nötige Gefälle der Energie. Möglicherweise dürften Wellen dieser Art zu den Kathodenstrahlen in einiger Beziehung stehen.

3. Die Beugungsversuche von Hrn. Willy Wien.¹⁾

Derselbe entwirft auf dem scharfen Rande eines Metallschirmes ein Sonnenbildchen und findet im geometrischen Schatten Beugungserscheinungen mit folgenden Eigenschaften:

1) Das gebeugte Licht erfährt eine Polarisation in dem Sinne, dass das parallel dem Metallrande polarisierte umso mehr überwiegt, je grösser der Beugungswinkel ist. 2) Das parallel polarisierte Licht ist gefärbt und zeigt jene Farben, welche vom Metall am stärksten absorbiert werden. 3) Ist es gegenüber dem senkrecht polarisierten Anteile verzögert.

Qualitativ lassen sich diese Erscheinungen auf theoretischem Wege erklären, wenn man annimmt, dass von dem Sonnenbildchen aus in unendlich vielen Richtungen elementare Beugungswellen in die äusserste scharfe Keilfläche des Metalles eindringen; beim Austritt durch die zweite Fläche entsteht neuerdings Beugung. Denn vermöge seiner Un durchsichtigkeit verhält sich der äusserst dünne Rand des Metallschirmes wie eine sehr enge Öffnung und kann deshalb von regulärer Brechung und Bildung ebener Wellen von endlicher Dimension keine Rede sein. Gebeugte Wellen besitzen, wenn sie Grenzebenen zu passiren haben, nach jenen Richtungen Maxima der Intensität, nach welchen

1) W. Wien, Wied. Ann. 28. p. 117. 1886.

hin reguläre Brechung oder Reflexion stattfinden würde. Eine solche Welle trete unter dem Winkel γ' in das Metall ein, das einfachheitshalber von parallelen Ebenen begrenzt sein soll. Bei Anwendung der metalloptischen Formeln findet man für das Verhältniss der (complexen) Amplituden der wieder unter dem Winkel γ'' ausfahrerenden Beugungs-Wellen den Ausdruck:

$$\frac{A_s}{A_p} = \left[\frac{s \cos \gamma - s' \sqrt{-1} + \cos \gamma''}{s \cos \gamma - s' \sqrt{-1} + \cos \gamma'' (\sigma - \sigma' \sqrt{-1})} \right]^2,$$

oder angenähert, wenn für $s \cos \gamma \dots \sigma$ für $s' \dots \sigma'$ geschrieben wird:

$$\frac{A_s}{A_p} = \left[\frac{\sigma - \sigma' \sqrt{-1} + \cos \gamma''}{1 + \cos \gamma'' (\sigma - \sigma' \sqrt{-1})} \right]^2;$$

daraus ergibt sich das Verhältniss zwischen dem senkrecht zur Einfallsebene polarisirtem Lichte und dem parallel polarisirten in der Form:

$$\frac{J_s}{J_p} = \left[\frac{(\sigma + \cos \gamma'')^2 + \sigma'^2}{(1 + \cos \gamma'' \sigma)^2 + \cos \gamma'' \sigma'^2} \right]^2.$$

Nun wird man ohne weiteres zugeben, dass man in den Wien'schen Versuchen dieselben Resultate erzielt hätte, wenn statt eines leuchtenden Sonnenbildchens eine leuchtende Linie parallel zum Rande verwendet worden wäre. Dann wird die Erscheinung unabhängig von der Länge des Randes verlaufen, und der Rand zur Einfallsebene senkrecht stehen. Deshalb ist die Intensität des parallel zum Rande polarisirten Theiles dividirt durch jene des senkrechten gegeben durch $[(\sigma + \cos \gamma'')^2 + \sigma'^2]^2 : [(1 + \cos \gamma'' \sigma)^2 + \cos \gamma'' \sigma'^2]^2$.

Diese Formel lehrt, dass für den Emanationswinkel $\gamma'' = 0$ das Verhältniss zwar Eins ist, aber mit wachsendem γ'' stark wächst. Für $\gamma'' = 90$ beträgt es $(\sigma^2 + \sigma'^2)^2$. Setzt man für Platin $\sigma = 1,65$ (Kundt) (für roth und violett), statt $\sigma' \dots 4,3$ für roth, $\sigma' = 3$ für violett¹⁾, so steigt rothes Licht auf das 450fache, blaues auf das 137fache. Noch günstigere Resultate bekommt man, wenn man auch die Brechungs-exponenten von Voigt¹⁾ nimmt (roth 2,05, Violett 1,55). Damit ergeben sich unmittelbar die oben angeführten Sätze 1, 2.

1) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 142. 1884.

Mit Hülfe der complexen Amplituden ergibt sich, falls ϑ_p die Verzögerung des parallel der Schneide polarisirten, ϑ_s jene des senkrechten Antheils bedeutet:

$$\vartheta_p - \vartheta_s = \frac{r}{n}(\varepsilon - \eta); \quad \operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\sigma'}{\sigma + \cos \gamma''}, \quad \operatorname{tg} \eta = \frac{\sigma' \cos \gamma''}{1 + \cos \gamma'' \sigma}.$$

Nun ist, wie eine leichte algebraische Rechnung lehrt, $\varepsilon > \eta$, und damit folgt $\vartheta_p > \vartheta_s$ und Satz 3. Natürlich liegt es nahe, nachdem Hr. Wien auch Messungen mittheilt, die Formeln an der Hand derselben zu prüfen. Dies hat aber zu ziemlich grossen Differenzen geführt. So z. B. beträgt für den Beugungswinkel von 30, resp. 60 Graden (Stahl) der Gehalt des gesamten Lichtes an polarisirtem nach Hrn. Wien 71, resp. 95 Proc., während unter der Annahme, dass für seinen Beugungswinkel unser Emanationswinkel γ'' zu setzen sei, unsere Formel 31, resp. 72 Proc. ergeben. Ebenso bleibt auch die berechnete Phasenverzögerung hinter der gemessenen zurück. Dies dürfte jedoch seinen guten Grund haben. Die scharfen Metallränder sind jedenfalls keilförmig¹⁾, es werden sohin auch unter kleinen Beugungswinkeln in die Axe des Beobachtungsinstrumentes Strahlen hineingelangen, die weit grösseren Emanationswinkeln entsprechen, als angenommen wurde, möglicherweise kommt auch Ablenkung der Strahlen ins Spiel, während wir planparallele Platten voraussetzen.

Brünn, den 14. Nov. 1889.

1) Unter dem Mikroskop zeigen Spitzen feiner Nähnadeln ziemlich grosse Keilwinkel.

V. Die Curven gleicher Lichtstärke in den Axenbildern doppelbrechender Krystalle; von E. Lommel.

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Cl. der bayr. Acad. der Wiss. 1889. Bd. 19. Heft III; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In einer älteren Abhandlung¹⁾ habe ich die Curven gleicher Lichtstärke (man kann sie „Isophoten“ nennen), welche in den Interferenzbildern doppelbrechender Krystallplatten im convergenten polarisirten Lichte auftreten, wie ich glaube zuerst²⁾, zur Sprache gebracht.

Die Lichtstärke J^2 in einem Punkte des Bildes ist ausgedrückt durch die Gleichung:

$$J^2 = A^2 (\cos^2(\varphi - \psi) - \sin 2(\alpha - \varphi) \sin 2(\alpha - \psi) \sin^2 \pi \vartheta),$$

wenn A die Amplitude des einfallenden Lichtes, φ und ψ die Winkel der Schwingungsrichtungen des Polarisators und Analysators, α den Winkel der im betrachteten Punkte stattfindenden Schwingung mit einer festen Richtung des Gesichtsfeldes, und ϑ den daselbst stattfindenden Gangunterschied, in Wellenlängen ausgedrückt, bedeuten.

Die Gestalt der Erscheinung ist in jedem Falle bedingt durch zwei Systeme krummer Linien, die Curven gleichen Gangunterschiedes (Isochromaten) und die Curven gleicher Schwingungsrichtung (Isogrynen), deren resp. Gleichungen sind:

$$\vartheta = \text{const. und } \alpha = \text{const.}$$

Im Falle einer senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittenen zweiaxigen Krystallplatte von kleinem Axenwinkel hat man:

$$\vartheta = \frac{dq}{\lambda} r_1 r_2,$$

wenn d die Dicke der Platte, λ die Wellenlänge, q eine von den optischen Constanten des Krystalles abhängige Grösse,

1) Lommel, Pogg. Ann. 120. p. 69. 1863.

2) Viel später erst werden diese Curven wieder erwähnt von W. D. Niven, Quarterly Journ. of Mathem. 13. p. 174. 1874.

r_1 und r_2 die von den beiden Axenpunkten oder Polen nach dem betrachteten Bildpunkt gezogenen Strahlen bezeichnen.

Ist ϱ ein für eine und dieselbe Curve konstanter Parameter, welcher jedoch von Curve zu Curve sich ändert, so ist:

$$r_1 r_2 = \varrho^2$$

die Gleichung der Isochromaten, des bekannten Systems homopolarer Lemniscaten.

Die Isogyren sind eine Schaar gleichseitiger Hyperbeln ($\alpha = \text{const.}$), welche sämmtlich durch die Pole A und A^1 hindurchgehen und die Lemniscaten rechtwinklig durchschneiden. Die beiden zu einander senkrechten Schwingungen, welche längs einer Hyperbel stattfinden, erfolgen parallel zu deren Asymptoten, welche durch den Mittelpunkt O des Lemniscatensystems hindurchgehen. Jede Hyperbel bildet im Pole mit der Richtung OA (von welcher aus die Winkel α, φ, ψ gezählt werden) einen Winkel (2α) , der doppelt so gross ist als der Winkel (α) ihrer Schwingungsrichtung mit derselben Geraden OA .

Jeder Punkt des Gesichtsfeldes ist Schnittpunkt einer Lemniscate ϱ mit einem Aste einer Hyperbel α ; ϱ und α können daher als „lemniscatische Koordinaten“¹⁾ dieses Punktes angesehen werden. Lässt man die beiden Pole im Mittelpunkte O zusammenfallen, so verwandeln sich die Lemniscaten in um O concentrische Kreise, die Hyperbeln in ihre Asymptoten, d. h. in je zwei zu einander senkrechte durch O gehende Gerade, und ϱ, α sind jetzt beziehungsweise Radius vector und Polarwinkel eines gewöhnlichen Polarcoordinatensystems.

Versteht man nun in dem Intensitätsausdruck:

$$J^2 = A^2 \left(\cos^2(\varphi - \psi) - \sin 2(\alpha - \varphi) \sin 2(\alpha - \psi) \sin^2 \frac{\pi}{\alpha^2} \varrho^2 \right)$$

(wo α^2 statt der stets positiven Constanten $\lambda/d\varrho$ gesetzt ist) unter ϱ und α lemniscatische Koordinaten, so nimmt die Untersuchung dieses Ausdrucks für zweiaxige Krystalle genau denselben Weg wie für einaxige Krystalle, wo ϱ und α gewöhnliche Polarcoordinaten bedeuten.

Unter Anwendung lemniscatischer Koordinaten wurden

1) Lommel, Schlömilch's Zeitschr. f. Math. u. Phys. 12. p. 45. 1867.

in der Eingangs erwähnten Abhandlung hinsichtlich des Axenbildes zweiaxiger (und somit auch einaxiger) Krystalle unter anderen folgende Resultate gewonnen.

Die Gleichung der Curven gleicher Lichtstärke (Isophoten) ist:

$$-\sin 2(\alpha - \varphi) \sin 2(\alpha - \psi) \sin^2 \frac{\pi}{\alpha^2} \varrho^2 = k.$$

Zu ihnen gehören vor allem (für $k = 0$) die Lemniscaten $\varrho^2 = n\alpha^2$ („Hauptlemniscaten“) und die beiden Hyperbeln $\varphi = \psi$ und $\alpha = \psi$ („Haupthyperbeln“), auf welchen die nämliche Lichtstärke $A^2 \cos^2(\varphi - \psi)$ herrscht, die ohne die Krystallplatte das ganze Gesichtsfeld gleichmässig erfüllend wahrgenommen würde. In ihren Durchkreuzungspunkten, also in jedem Pole, bilden die beiden Haupthyperbeln einen Winkel $2(\varphi - \psi)$ miteinander, der doppelt so gross ist als der spitze Winkel $\varphi - \psi$ ($\alpha \gtrless \varphi - \psi \leq \pi/2$) zwischen den Schwingungsrichtungen des Polarisators und des Analysators.

Durch die Hauptlemniscaten und die beiden zu ihnen rechtwinkligen Haupthyperbeln wird das ganze Bild in rechteckige krummlinig begrenzte Felder zerschnitten. Innerhalb der Felder, welche zwischen den beiden Haupthyperbeln ($\psi < \alpha < \varphi$) liegen, ist die Lichtstärke grösser, in den übrigen kleiner als $A^2 \cos^2(\varphi - \psi)$.

Denkt man sich in jedem Punkte der Bildebene die Lichtstärke als Ordinate senkrecht errichtet, so wird durch das so erhaltene Lichtgebirge die Vertheilung der Intensität anschaulich dargestellt. Die Hauptlemniscaten und die Haupthyperbeln bilden dann ein im Niveau $A^2 \cos^2(\varphi - \psi)$ verlaufendes horizontales Strassenetz, wodurch das ganze Terrain in die erwähnten Felder zerlegt wird. Ueber jedem Felde innerhalb der helleren Scheiteräume erhebt sich ein Lichtberg über das Niveau der Strassen, in jedem Felde der dunkleren Räume senkt sich ein muldenförmiges Thal unter dieses Niveau hinab.

Die Maxima und Minima der Lichtstärke (Berggipfel und Thaltiefen) liegen auf den „Maximum- und Minimum-Llemniscaten“ $\varrho^2 = \frac{1}{2}(2n+1)\alpha^2$, und zwar die Maxima ($J^2 = A^2$) da, wo sie von der „Maximum-Hyperbel“ $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \psi)$, die Minima ($J^2 = 0$) dort, wo sie von der „Minimum-Hyperbel“

$\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \psi) - \frac{1}{4}\pi$ geschnitten werden. Maximum- und Minimum-Hyperbel halbiren in den Polen die Winkel zwischen den zwei Haupthyperbeln, und stehen daselbst aufeinander senkrecht.

Die Linien gleicher Lichtstärke, für welche k von Null verschieden ist, umgeben in jedem Felde als geschlossene Curven (Horizontalcurven des Gebirges) die Maximal- oder Minimalpunkte; jede derselben umschliesst nur ein Maximum oder Minimum, mit Ausnahme derjenigen, welche den Mittelpunkt O in sich schliessen, woselbst das Lichtgebirge im Allgemeinen eine sattelförmige Gestalt besitzt.¹⁾

In den helleren Scheitelräumen sind alle Curven gleicher Lichtstärke $J^2 = A^2 (\cos^2(\varphi - \psi) + k)$ zwischen zwei Hyperbeln eingeschlossen, deren Schwingungsrichtungen (Asymptoten) von denjenigen der Maximumhyperbel, also auch von denjenigen der zwei Haupthyperbeln beiderseits um gleichviel abweichen, nämlich zwischen den Hyperbeln $\alpha = \psi + \alpha^1$, $\alpha = \varphi - \alpha^1$, wo α^1 der Gleichung $\sin^2 2 \alpha^1 = k$ genügt. Diese beiden Hyperbeln berühren die Isophoten in den Punkten, wo sie den Maximum- und Minimum-Lemniscaten begegnen.

Im dunkleren Gebiete werden ebenso alle Isophoten von der Lichtstärke $J^2 = A^2 (\cos^2(\varphi - \psi) - k)$ von den beiden Hyperbeln $\alpha = \psi - \alpha^1$, $\alpha = \varphi + \alpha^1$ berührt.

Jede Curve gleicher Lichtstärke ist zwischen zwei Lemniscaten $\varrho^2 = n a^2 + \delta$ und $\varrho^2 = (n + 1) a^2 - \delta$ (wo δ der Gleichung $\sin^2(\varphi - \psi) \sin^2(\pi/a^2) \delta = k$ genügt) eingeschlossen, welche hinsichtlich ihres Gangunterschiedes von den beiden Hauptlemniscaten ($\varrho^2 = n a^2$, $\varrho^2 = (n + 1) a^2$), die das entsprechende Feld begrenzen, und demnach auch von der das Feld durchsetzenden Maximum- und Minimum-Lemniscate $\varrho^2 = \frac{1}{4}(2n + 1) a^2$ um gleichviel abweichen. Die Berührungs-punkte jener Lemniscaten mit der Isophote liegen auf der Maximum- (oder Minimum-) Hyperbel.

Jede zwischen diesen berührenden Lemniscaten liegende Lemniscate $\varrho_1^2 = n^2 a^2 + \epsilon$ ($\epsilon > \delta$) schneidet die Isophote in zwei Punkten, die auf Hyperbeln liegen, deren Schwingungsrichtungen (Asymptoten) $\alpha = \psi + \beta$ und $\alpha = \varphi - \beta$ von den-

1) Man vergleiche hierzu die in der erwähnten Abhandlung beigegebene genaue Zeichnung Pogg. Ann. 120. Taf. I. Fig. 5. 1863.

jenigen der Haupthyperbeln um gleichviel abweichen. Die beiden anderen Schnittpunkte dieser Hyperbeln mit derselben Isophote liegen auf einer zweiten Lemniscate $\rho_2^2 = (n+1)a^2 - \epsilon$, deren Gangunterschied von demjenigen der Maximum- und Minimum-Lemniscate um ebensoviel abweicht wie bei jener ersten Lemniscate. Die Werthe β und ϵ genügen der Gleichung:

$$\sin 2\beta \sin 2(\varphi - \psi - \beta) \sin^2 \frac{\pi}{a^2} \epsilon = k.$$

Für alle auf der Hyperbel $\alpha = \psi + \beta$ liegende Punktpaare aller k -Isophoten ist hienach die Differenz der Gangunterschiede $\rho_2^2 - \rho_1^2 = a^2 - 2\epsilon$ die nämliche, und unabhängig von der Ordnungszahl n der Isophote. Denselben Werth hat diese Differenz auch auf der Hyperbel $\alpha = \varphi - \beta$, welche jenseits von der Maximum-Hyperbel um gleichviel abweicht.

Da ferner $\rho_2^2 + \rho_1^2 = (2n+1)a^2$ unabhängig von ϵ , folglich auch unabhängig von k ist, so ist diese Summe für alle in demselben n ten Felde liegenden Isophoten constant, und nimmt nach aussen hin von Feld zu Feld um $2a^2$ zu.

Ist ρ_m der Parameter einer Maximum- und Minimum-Lemniscate ($\rho_m^2 = \frac{1}{2}(2n+1)a^2$), so ist $\rho_2^2 - \rho_m^2 = \rho_m^2 - \rho_1^2 = \frac{1}{2}a^2 - \epsilon = \frac{1}{2}(\rho_2^2 - \rho_1^2)$ ebenfalls unabhängig von der Ordnungszahl n .

Für Punktpaare derselben Hyperbel, welche auf den einander zugewendeten Theilen zweier aufeinanderfolgender Isophoten und sonach auf den Lemniscaten $\rho'^2 = na^2 + \epsilon$ und $\rho^2 = na^2 - \epsilon$, ergibt sich $\rho'^2 - \rho^2 = 2\epsilon$ ebenfalls unabhängig von n . Bezeichnet $\rho_0^2 = na^2$ die zwischenliegende Hauptlemniscate, so hat man noch $\rho'^2 - \rho_0^2 = \rho_0^2 - \rho^2 = \frac{1}{2}(\rho'^2 - \rho^2) = \epsilon$ und $\frac{1}{2}(\rho'^2 + \rho^2) = \rho_0^2 = na^2$. Auch diese Differenzen und Summen haben auf den beiden Hyperbeln, welche von der Maximum- (oder Minimum) Hyperbel beiderseits um gleichviel abweichen, den nämlichen Werth.

Alle diese Sätze gelten sowohl für zweiaxige als auch für einaxige Krystalle, indem für letztere unter ϱ und a statt lemniscatischer Coordinaten gewöhnliche Polarcoordinaten zu verstehen sind.

Man erkennt nun leicht, dass der Satz, welchen Herr

Glazebrook¹⁾ zwanzig Jahre später nur für einaxige senkrecht zur Axe geschnittene Krystallplatten bewiesen hat, nämlich:

„Alle Curven (Ovale) gleicher Intensität berühren zwei von vier geraden Linien in Punkten, welche durch die Gleichung:

$$\varrho = a \sqrt{\frac{2n+1}{2}}$$

gegeben sind“,

sowie eine Anzahl der Sätze, welche hierauf Herr Spurge²⁾ hinsichtlich dieser Curven ebenfalls nur für einaxige Krystalle und nur für $\varphi - \psi = 0$ oder $= \frac{1}{2}\pi$ abgeleitet hat, in obigen Sätzen als besondere Fälle bereits enthalten sind.

Gelten die bisher erwähnten Sätze sowohl für zweiaxige als für einaxige Krystalle, indem im letzteren Falle nur an Stelle der Lemniscaten concentrische Kreise, an Stelle der Hyperbeln die Radien dieser Kreise treten, so ist der zweite Satz Glazebrook's: „Alle Ovale gleicher Intensität sind von gleichem Flächeninhalt“ nur für die einaxigen Krystalle richtig; denn nur bei diesen wird das von zwei consecutiven Radien und einer Isophote begrenzte Flächenelement durch $\frac{1}{2}(\varrho_2^2 - \varrho_1^2)d\alpha$ ausgedrückt, und ist demnach für alle k -Isophoten, welches auch ihre Ordnungszahl sein mag, von gleicher Grösse.

Wir können diesem Satze noch hinzufügen, dass jedes von einer Isophote umgrenzte Flächenstück sowohl durch den Maximum- und Minimum-Kreis, als auch durch die Maximum- (oder Minimum-) Gerade halbiert wird.

Physikalisch von grösserem Interesse als diese geometrischen Sätze ist die Frage nach der Lichtmenge, welche

1) R. T. Glazebrook, Proc. Cambridge Phil. Soc. 4. p. 299. 1883.

Sowohl Hr. Glazebrook als Hr. Niven bezeichnen die Curven gleicher Intensität mitunter als „isochromatic curves“. Diese Bezeichnung ist nicht zutreffend. „Isochromatisch“ kann man nur die Curven gleichen Gangunterschieden nennen, welche bei Anwendung von weissem Licht in ihrer ganzen Erstreckung denselben Farbenton, nur mit verschiedener Lichtstärke und Sättigung, aufweisen, also in den vorliegenden Fällen die Lemniscaten oder Kreise. Eine Isophote dagegen, welche längs ihres Umfanges für eine bestimmte Wellenlänge überall die gleiche Lichtstärke besitzt, zeigt in ihren verschiedenen Punkten verschiedene Farben, nämlich in jedem Punkte denjenigen Farbenton, welcher der Isochromate (hier Lemniscate oder Kreislinie) angehört, die durch diesen Punkt hindurchgeht; sie ist also nicht „isochromatic“.

2) C. Spurge, Proc. Cambridge Phil. Soc. 5. p. 74. 1884.

durch eine zwischen zwei Polarisatoren befindliche Krystallplatte oder einen begrenzten Theil derselben hindurchgeht. In einer früheren Notiz¹⁾ habe ich diese Frage hinsichtlich der mittleren Lichtmenge, welche durch die ganze Platte dringt, bereits behandelt, und unter anderen folgende Sätze bewiesen:

Bringt man zwischen zwei Polarisatoren, deren Polarisationssebenen parallel oder rechtwinklig gekreuzt sind, eine einaxige, senkrecht zur Axe geschnittene Krystallplatte, so ist die mittlere Erleuchtung des Gesichtsfeldes dieselbe, als wenn man bei Abwesenheit der Platte die eine Polarisationsebene um 30° drehen würde.

Bilden die Polarisationssebenen einen Winkel von 45° miteinander, so ist die mittlere Erleuchtung eben so gross, als wenn die Krystallplatte gar nicht vorhanden wäre.

Ist bei einer zweiaxigen senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittenen Krystallplatte die eine Polarisationsebene parallel oder senkrecht, die andere unter 45° geneigt zur Ebene der optischen Axen, so findet im Gesichtsfeld dieselbe mittlere Erleuchtung statt, als wenn die Krystallplatte gar nicht vorhanden wäre.

Diesen früher bewiesenen auf die mittlere Erleuchtung des ganzen Gesichtsfeldes sich beziehenden Sätzen sei nun hier betreffs der Lichtmenge, welche durch ein von einer Isophote begrenztes Flächenstück hindurchgeht, noch Folgendes hinzugefügt.

Die auf das Flächenelement $\varrho d\varrho d\alpha$ im Axenbilde eines einaxigen Krystalls treffende Lichtmenge beträgt, wenn man $A = 1$ setzt:

$$\cos^2(\varphi - \psi) \cdot \varrho d\varrho d\alpha - \sin 2(\alpha - \varphi) \sin 2(\alpha - \psi) \sin^2 \frac{\pi}{a^2} \varrho^2 d\varrho d\alpha,$$

und ergibt durch Integration nach ϱ für den zwischen den Radien α und $\alpha + d\alpha$ und den isochromatischen Kreisen ϱ_1 und ϱ_2 enthaltenen elementaren Flächenstreifen die Lichtmenge:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \cos^2(\varphi - \psi) \cdot (\varrho_2^2 - \varrho_1^2) d\alpha - \left[\frac{1}{4} (\varrho_2^2 - \varrho_1^2) - \frac{a^2}{8\pi} \right. \\ & \left. \left(\sin \frac{2\pi}{a^2} \varrho_2^2 - \sin \frac{2\pi}{a^2} \varrho_1^2 \right) \right] \sin 2(\alpha - \varphi) \sin 2(\alpha - \psi) \cdot d\alpha. \end{aligned}$$

1) Lommel, Schlöm. Zeitschr. 12. p. 514. 1867.

Ist der Flächenstreifen von einer Isophote begrenzt, d. h. ist $\rho_2^2 = (n+1)a^2 - \epsilon$, $\rho_1^2 = na^2 + \epsilon$, so ist die Lichtstärke:

$$\frac{1}{2}(a^2 - 2\epsilon) \cos^2(\varphi - \psi) d\alpha - \left(\frac{1}{4}(a^2 - 2\epsilon) + \frac{a^2}{4\pi} \sin \frac{2\pi}{a^2} \epsilon \right) \sin 2(\alpha - \varphi) \sin 2(\alpha - \psi) \cdot d\alpha$$

unabhängig von der Ordnungszahl n , und somit für alle k -Isophoten die nämliche. Da, was für die einzelnen Flächenstreifen gilt, auch für die ganzen Flächen gelten muss, so gelangen wir zu dem Satz:

Alle von Curven gleicher Lichtstärke begrenzten Flächenstücke lassen gleiche Lichtmengen durch.

Ebenso lässt sich zeigen, dass auch alle Flächenstücke, welche von zwei aufeinander folgenden Isophoten und den zwei sie berührenden Geraden begrenzt werden, gleiche Lichtmengen durchlassen.

Denken wir uns die Intensitätsvertheilung wieder durch das oben erwähnte Lichtgebirge versinnlicht, so werden von diesem durch jede in einer Höhe, die kleiner ist als 1, gelegte Horizontalebene Gipfel abgeschnitten, die von Curven gleicher Lichtstärke umrandet sind, und die Lichtmenge, welche durch eine solche geschlossene Curve geht, wird dargestellt durch den Cubikinhalt des abgeschnittenen Gipfels, vermehrt um den Cubikinhalt des unter ihm bis zur Null-ebene hinabreichenden geraden Cylinders. Da aber diese Cylinder für alle k -Isophoten wegen des gleichen Flächeninhalts der letzteren an Volumen gleich sind, so sind auch alle abgeschnittenen Gipfel an Rauminhalt gleich. Auch erkennt man leicht, dass jeder Gipfel durch den Cylindermantel, der sich über dem zugehörigen Maximum- und Minimumkreis $\rho^2 = \frac{1}{4}(2n+1)a^2$ erhebt, sowie durch die Verticalebene, welche durch die Maximumgerade $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \psi)$ gelegt ist, halbiert, und sonach durch diese beiden Flächen in vier Theile von gleichem Cubikinhalt zerlegt wird. Ebenso wird auch die zwischen zwei aufeinander folgenden Isophoten und den sie berührenden Geraden sich erhebende Gebirgsmasse sowohl durch den Cylinder über dem zwischenliegenden Hauptkreis als auch durch die eben genannte Ebene in gleiche Theile getheilt.

Wenn die Polarisationsebenen einen Winkel von 45° miteinander bilden ($\varphi - \psi = \frac{1}{4}\pi$), so bleibt die Gleichung der Isophoten, welche jetzt wie folgt lautet:

$$-\sin 2(\alpha - \varphi) \cos 2(\alpha - \varphi) \sin^2 \frac{\pi}{\alpha^2} \varrho^2 = k,$$

ungeändert, wenn man gleichzeitig $\alpha + \frac{1}{4}\pi$ statt α und $-k$ statt k setzt. Daraus geht hervor, dass die in den hellen Scheitelräumen über das Niveau $\frac{1}{2}$ aufsteigenden Berggipfel nicht nur unter sich an Rauminhalt gleich, sondern auch mit den in den dunklen Scheitelräumen zwischen denselben Hauptkreisen sich einsenkenden Thalmulden congruent sind, sodass diese durch jene genau ausgefüllt werden können. Die mittlere Intensität im ganzen Gesichtsfeld muss daher gleich derjenigen auf den Hauptkreisen und Hauptgeraden, nämlich $=\frac{1}{2}$ sein, welche auch bei Abwesenheit der Krystallplatte im Gesichtsfelde herrschen würde. Die gegenwärtige Betrachtung führt sonach zu demselben Satz, der früher schon auf anderem Wege gefunden war.

Für die zweiaxigen Krystalle gelten die auf den Flächeninhalt der Isophoten und den Cubikinhalt der Lichtberge bezüglichen Sätze im allgemeinen nicht, oder vielmehr sie gelten genähert erst in so grosser Entfernung von der Bildmitte, dass die Lemniscaten daselbst als mit um diese Mitte beschriebenen Kreisen zusammenfallend angesehen werden können. Nur in dem Falle, dass $\varphi = 45^\circ$, $\psi = 0$ ist, lässt sich ohne Schwierigkeit wie vorhin zeigen, dass an jedes Feld in einem der helleren Scheitelräume ein zwischen denselben beiden Hauptlemniscaten gelegenes ganz gleiches Feld in einem der dunkleren Scheitelräume angrenzt, und dass der über jenem sich erhebende Lichtberg congruent ist mit dem unter letzteres sich hinabsenkenden Thal. Obgleich also hier die Berge oder die Thäler über Isophoten verschiedener Ordnungszahl unter sich nicht gleich sind, so compensiren sich doch paarweise je ein Berg mit einem Nachbarthal von derselben Ordnungszahl, und es ergibt sich wie früher der Satz, dass in diesem Falle die mittlere Erleuchtung des Gesichtsfeldes die nämliche ist, als wenn die Krystallplatte gar nicht vorhanden wäre.

VI. **Beiträge zur Kenntniss der Absorption der Wärmestrahlen durch die verschiedenen Bestandtheile der Atmosphäre;**
von Knut Ångström.

(Aus *Bihang till K. Svenska Vet.-Acad. Handlingar*. Bd. 15. Afd. I. Nr. 9
mitgetheilt vom Hrn. Verf.)¹⁾

1. **Einleitung.**

Obschon unsere Kenntnisse von der Sonnenstrahlung durch die letzten hochwichtigen Untersuchungen von Langley grosse Fortschritte gemacht haben, so gibt es doch in diesem Gebiete noch Fragen, deren Beantwortung von der grössten Wichtigkeit ist. Wir kennen jetzt — in ihren Hauptzügen wenigstens — die spectrale Vertheilung der Sonnenenergie. Die Zeichnungen von Langley zeigen uns, wie die Intensität der Strahlung im Normalspectrum von Violett nach Roth wächst, ihr Maximum bei $\lambda = 0,6 \mu^2$) erreicht und darnach ziemlich rasch abnimmt. In dem auf $\lambda = 3 \mu$ folgenden Spectralbezirk, in welchem bei Anwendung unserer gewöhnlichen Wärmequellen noch beträchtliche Mengen strahlender Wärme nachweisbar sind, zeigt sich kaum eine Spur von Sonnenstrahlung. Was ist die Ursache dieser eigenthümlichen Beschaffenheit des Energiespectrums der Sonne? Wie gross ist die Strahlung außerhalb der Atmosphäre? Wie viel davon wird schon in den oberen Schichten absorbiert? Welchen Gasen können wir die Absorption zuschreiben? Einige dieser Fragen dürften durch Beobachtung der Sonnenstrahlung allein wohl nicht vollständig beantwortet werden können. Ihre Lösung würde vielmehr eine Experimentaluntersuchung über die von den Bestandtheilen der Atmosphäre ausgeübte Absorption erfordern. Hierzu einen kleinen Beitrag zu liefern, ist der Zweck vorliegender Arbeit.

1) Eine vorläufige Notiz in französischer Sprache über diese Untersuchung s. in: *Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar* Nr. 4. p. 203. 1889; den vollständigen Bericht: *Bihang till K. svenska Vet.-Akad.*

2) Die Wellenlängen sind in 0,001 mm angegeben.

Bei Untersuchungen über die Absorption der Wärmestrahlen durch Gase und Dämpfe hat man sich dreier wesentlich verschiedener Methoden bedient. Tyndall schloss die zu untersuchenden Gase und Dämpfe in eine lange, an beiden Enden mit Steinsalzplatten verschlossene Röhre ein und stellte die Wärmequelle vor das eine, den Messapparat, d. i. die Thermosäule, vor das andere Ende der Röhre. Dieselbe Methode wurde später unter anderen von Wild angewandt. Magnus bediente sich eines relativ kurzen Absorptionsgefäßes und brachte sowohl die Wärmequelle wie auch die Thermosäule innerhalb des Gefäßes an. Diese Methode ist in der letzten Zeit von Lecher und Pernter wieder aufgenommen worden. Schliesslich hat Röntgen und gleichzeitig auch Tyndall Versuche gemacht, die Ausdehnung der Gase bei der Wärmeabsorption zur Bestimmung der Grösse dieser Absorption zu benutzen. Hierbei untersuchte man entweder die durch intermittirende Bestrahlung eines Gases hervorgerufenen Töne, oder bestimmte durch geeignete Mittel die Druckänderung des eingeschlossenen, der Bestrahlung ausgesetzten Gases. In beiden Fällen bediente man sich eines mit Steinsalzplatten geschlossenen Absorptionsgefäßes.

Gegen alle diese Methoden können ohne Zweifel berechtigte Einwürfe gemacht werden. Man darf wohl annehmen, dass bei den Versuchen von Tyndall die Resultate durch die sogenannte „Vaporhäsion“ an den Wänden der Röhre beträchtlich beeinflusst worden sind. Tyndall benutzte nämlich innen polierte Messingröhren ohne Diaphragmen. Bei Versuchen mit Dämpfen condensirt sich ein Theil an den Wänden, deren Reflexionsvermögen dadurch geändert wird. Diese Vaporhäsion könnte auch an den inneren Flächen der Steinsalzplatten stattfinden und so das Absorptionsvermögen derselben vermehren.

Durch die zweite Methode suchte man den Einfluss der Vaporhäsion zu vermeiden. Ob dies jedoch vollständig gelungen ist, dürfte zweifelhaft sein, da man doch wohl nicht ohne weiteres annehmen darf, dass das Absorptions-

Handlingar 15. 1. Nr. 9. 1889. Die hier ausgeführte spectrobolometrische Untersuchung über die Absorption der Kohlensäure ist jedoch später ausgeführt.

Strahlungsvermögen der Flächen der Thermosäule und der Wärmequelle von dem umgebenden Mittel unabhängig ist.

Die dritte Methode scheint ebensowenig von den oben erwähnten Einwürfen frei zu sein. Wenn sie auch in den geschickten Händen des Hrn. Röntgen und durch die sorgfältige Discussion, welcher er seine Beobachtungen unterzogen hat, zuverlässige Resultate über das Vorhandensein einer Absorption in manchen Fällen geliefert hat, so dürfte sie doch zu quantitativen Bestimmungen dieser Absorption wenig geeignet sein.

Von diesen Methoden habe ich mich im Prinzip für die erste entschieden, weil ich glaubte, dass die Fehlerquellen bei dieser Methode am leichtesten eliminiert werden können, was bei früheren Versuchen nicht vollständig gelungen ist.

2. Instrumente und Methoden.

Eine vollständige Kenntniss der Absorption eines Körpers besitzt man erst dann, wenn man dieselbe für jede Wellenlänge kennt. Die durch den Körper gegangenen Strahlen müssen also durch Prismen oder Gitter zerlegt werden, um darnach durch das Spectrohrometer oder ein ähnliches Instrument analysirt zu werden.

Bei dieser Methode, die schon im allgemeinen sehr mühsam ist, hat man mit ausserordentlichen Schwierigkeiten zu kämpfen, wenn es sich um die Absorption durch Gase handelt. Hier ist nämlich die Absorption in manchen Fällen so schwach, dass man lange Röhren anwenden muss, um dieselbe überhaupt wahrnehmen zu können. Dabei wird aber auch die Gesamtstrahlung schwach und nach prismatischer Zerlegung derselben ist vielleicht der Messapparat zu wenig empfindlich, um eine Absorption sicher angeben zu können.

Ich habe daher mit einer gröberen Methode angefangen, und das Spectrohrometer erst dann benutzt, wenn die dadurch gewonnenen Resultate mich zu der Hoffnung berechtigten, dass ich auch mit einer kürzeren Röhre die Absorption würde bestimmen können.

a) Die Doppelröhre. — Zwei möglichst ähnliche Glasröhren AA_1 und BB_1 (Fig. 1) von 152 cm Länge und 4,1 cm innerem Durchmesser wurden durch zwei Holzstücke R und

R_1 in paralleler Lage fest miteinander verbunden. Diese Holzstücke und mit ihnen auch die Röhren sind um die an dem Holzbrett PP_1 gut befestigten Zapfen T und T_1 drehbar. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, nimmt, wenn man das Röhrensystem von der einen nach der anderen Seite umlegt, die Röhre B genau dieselbe Lage ein, wie früher A .

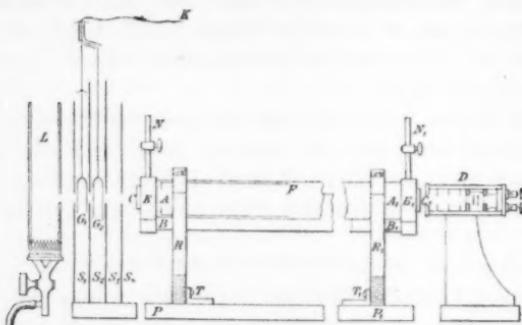


Fig. 1.

In jede Röhre können sechs Rohrstücke F (Fig. 1) von ca. 17 cm Länge eingeschoben werden. Diese sind von Messing und an dem einen Ende mit einem Diaphragma von 20 mm Oeffnung versehen. Die Ränder der Diaphragmaöffnungen sind schräg abgeschnitten, um jene reflectirende Fläche parallel der Rohraxe zu vermeiden. Die Diaphragmen ebenso wie die Innenwände der Diaphragmenröhren sind sorgfältig mit Kienruss geschwärzt. Durch die Diaphragmenröhren wird jede seitliche Reflexion vollständig vermieden. Die Enden der grossen Experimentirröhren sind mit luftdichten Fassungen E und E_1 versehen, in deren jede ein engeres, mit einem Hahn versehenes Glasrohr NN_1 eingeschoben ist, um die Experimentirröhren mit den verschiedenen Gasentwickelungsapparaten und der Luftpumpe verbinden zu können. Diese Verbindung wird durch Fig. 2 und 3 veranschaulicht; die Röhren N und O sind mit einander verbunden, die Verbindung mit der Pumpe P (in der Figur ist nur das Trockengefäß angegeben) wird durch einen auswendig paraffinierten, inwendig mit Metalldrahtspirale versehenen Schlauch S bewirkt. Vor dem Ende des Experimentirrohres,

welches sich in der oberen Lage befindet, steht das Bolometer *D*, vor dem anderen die Wärmequelle *L*, eine mit Thoncylinder versehene Argand'sche Lampe. Die dem Absorptionsrohre zugewendete Seite des Thoncylinders hat eine mit einem äusserst dünnen Glimmerblättchen bedeckte Oeffnung von 10 mm Radius. Zwischen dem Thoncylinder und dem Experimentirrohr steht ein vierfacher Schirm *S*, *S*₂, *S*₃, *S*₄ von Zinkblech mit Oeffnungen von 20 mm Durchmesser in der Axenrichtung des Experimentirrohres. In den zwei ersten Abtheilungen des Schirmes befinden sich zwei kleine, durch eine Schnur *K* gleichzeitig bewegliche Doppelschirme *G*₁, *G*₂.

Das Bolometer ist dasselbe, welches ich bereits bei einer früheren Untersuchung benutzt habe.¹⁾ Die wärmeabsorbirende Fläche ist kreisförmig und hat einen Durchmesser von 16 mm. Das benutzte Galvanometer ist ein „tragbares Spiegel-differentialgalvanometer von Kohlrausch (von Hartmann und Braun). Dasselbe hat sich als sehr zweckmässig erwiesen, nur habe ich den dem Instrument gewöhnlich mitgegebenen Magnetstahlspiegel durch die in der Fig. 4 veranschaulichte Anordnung ersetzt. Der Magnet *ABC*, der die Form eines Jamin'schen Lamellarmagnets hat, umgibt den Spiegel *S*, *D* ist ein an dem Magnet befestigtes Aluminiumstückchen, an welchem der einfache Coconfaden befestigt ist. Durch diese Construction bewirkt man, dass der Schwerpunkt eine niedrigere Lage bekommt, wodurch der Einfluss der Erschütterungen des Beobachtungs-

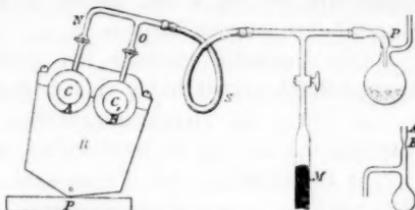


Fig. 2.

Fig. 3.

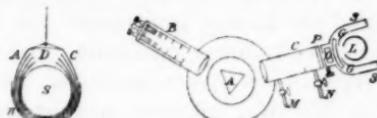


Fig. 4.

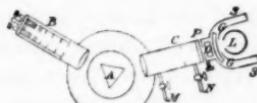


Fig. 5.

1) K. Ångström, Bihang till K. Vet.-Akad. Handl. 13. 1. 1887.

locales auf die Beobachtungen verringert wird. Das Trägheitsmoment ist klein, das magnetische Moment aber verhältnismässig gross.

Der Abstand zwischen dem Schirm S_4 und dem Versuchsrohre ist ca. 2 cm, sodass hier verschiedene Platten eingeschoben werden können.

Die Vortheile, welche ich durch diese Anordnungen hauptsächlich erzielt habe, sind folgende:

a) Durch die Diaphragmenröhre ist jeder Einfluss der Vaporhäusion an den Röhrenwänden vollständig vermieden.

b) Der Einfluss der Variationen in der Intensität der Wärmequelle kann vollständig eliminiert werden dadurch, dass man die Strahlung abwechselnd durch die beiden Experimentirröhren beobachtet. Die eine derselben (die Vergleichsröhre) wird immer luftleer erhalten, die andere (die Versuchsröhre) ist zur Aufnahme des Gases oder Dampfes bestimmt.

c) Die Variationen in der Empfindlichkeit des Galvanometers und des Bolometers werden gleichfalls eliminiert, weil man immer nur das Verhältniss von zwei gleich nacheinander beobachteten Ausschlägen des Galvanometers zu vergleichen hat.

d) Wegen der Schnelligkeit, mit der das Bolometer den Änderungen der Wärmestrahlung folgt, hat man keinen schädlichen Einfluss der Erwärmung und der Strahlung von den Versuchsplatten und den Diaphragmen zu befürchten.

b) Die Wärmequelle. — Als Wärmequelle habe ich nur die vorher erwähnte, mit Thoncylinder versehene Ar-gand'sche Lampe angewendet und durch vorgescho-bene Platten die Strahlung modifizirt. Diese Methode, Strahlung von verschiedener Art herzustellen, ist schon seit den Arbeiten von Melloni bekannt; man ist jedoch, wie mir scheint, in der Wahl der Platten nicht glücklich gewesen und hat überhaupt versäumt, die Eigenschaften der Platten näher zu untersuchen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die Absorption einiger trüben Medien einer genauen Untersuchung unterworfen. Es zeigte sich dabei, dass diese Absorption eine

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förhandl. Nr. 6. p. 385. 1888 u. Wied. Ann. 36. p. 715. 1889.

continuirlieh war, d. h. dass das Absorptionsvermögen dieser Medien mit zunehmender Wellenlänge continuirlieh abnimmt. Dies benutzte ich auch hier, indem ich mit Magnesiumoxyd bedeckte Steinsalzplatten vor der Wärmequelle einschaltete. Diese Platten sind mit kleinen Eisenhäckchen so an dem Schirm S_4 befestigt, dass man sie leicht längs des oberen Randes des Schirmes vor der Oeffnung verschieben kann. Ausserdem habe ich auch ein kleines Glasgefäß mit Wasser in derselben Weise befestigt.

Als Vorarbeit wurde jetzt die Energievertheilung der Strahlung der Lampe und die absorbirende Beschaffenheit der Versuchsplatten spectrobolometrisch untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sind in Fig. 6 als prismatische Intensitätsspectra graphisch dargestellt. Als Abscissen

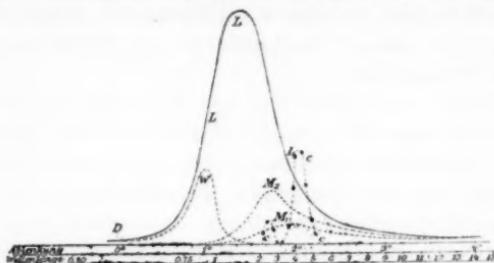


Fig. 6.

sind die Ablenkungen für das angewendete Steinsalzprisma (von 60° 2°), von der D-Linie ab nach Roth fortschreitend, genommen, als Ordinaten die Intensität der Strahlung. Die Curve LL bezieht sich auf die ganze Strahlung der Lampe. Die Intensität nimmt bei einer Abl. = $0,5^\circ$ stark zu, erreicht ungefähr bei $1,5^\circ$ ein Maximum, nimmt dann wieder bis zu $2,5^\circ$ ziemlich schnell ab, um hierauf langsam abzunehmen.¹⁾ Die Curve M_2 gibt die Energievertheilung, nachdem die Strahlung der Lampe durch eine Schicht von Magnesiumoxyd von ca. 0,1 mm Dicke gegangen ist. Hier ist die Energie vor Abl. = $1,0^\circ$ vollständig zu vernachlässigen. Das Maxi-

1) Ein zweites, sehr unbedeutendes Maximum bei $2^{\circ} 6'$ ist hier vernachlässigt, was jedoch keinen Einfluss auf die folgenden Betrachtungen hat. Die Strahlung der Wärmequelle röhrt hauptsächlich von den glühenden Wänden des Thonzyinders her.

mum trifft erst bei $1,7^{\circ}$ ein, nach der Ablenkung von $2,5^{\circ}$ ist aber die Intensität wenig kleiner als die der Strahlung der Wärmequelle allein (ohne die Magnesiumoxydschicht). Die Curve M_1 bezieht sich auf eine Schicht von Magnesiumoxyd von ca. 0,2 mm Dicke. Hier ist das Maximum noch weiter verschoben und trifft erst bei $2,0^{\circ}$ ein. Die Curve W endlich gibt die Wärmevertheilung der Strahlung, nachdem sie durch das Wassergefäß gegangen ist. Hier liegt das Maximum bei $Abl. = 1^{\circ}$, worauf die Intensität schnell abnimmt, sodass sie schon vor 2° vernachlässigt werden kann. In dem Folgenden werden diese vier verschiedenen Strahlungsarten wie in der Figur L_1 , M_2 , M_1 und W bezeichnet.

In der Zeichnung sind unter den Ablenkungen die entsprechenden Wellenlängen nach Langley angegeben.

Im Folgenden werden wir Gelegenheit haben, die Anwendung der soeben beschriebenen absorbirenden Medien näher zu besprechen.

Obschon die Variationen der Intensität der Strahlung durch die Versuchsanordnung eliminiert werden können, ist es doch vortheilhaft, dieselben möglichst zu vermeiden. Dies wurde bei den Beobachtungen, in welchen ich die grösste mögliche Genauigkeit zu erlangen wünschte, durch einen kleinen Gasdruckregulator erreicht. Die Regulirung wurde mittelst eines kleinen mit Visirvorrichtung versehenen Wasser- manometers von einem Gehülfen, welcher zugleich das Beobachtungsprotokoll führte, mit der Hand ausgeführt. Hierdurch wurden die Variationen der durch die Oeffnung gelangten Strahlung auf 0,5—1 Proc. reducirt.

a) Das Spectrobolometer. — Das bei einigen Versuchen in dieser Abhandlung erwähnte Spectrobolometer ist der Hauptsache nach dasselbe, welches ich in einer früheren Arbeit¹⁾ näher beschrieben habe.

Fig. 5, p. 271, gibt eine schematische Zeichnung desselben. B ist das Bolometer, A das Steinsalzprisma, C das Collimator- rohr, L die Lampe, S der Doppelschirm mit dem beweglichen Wasserschirm G und O die Oeffnung für Einschiebung von Platten u. s. w. vor der Spaltöffnung.

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar Nr. 6 p. 385. 1888; Wied. Ann. 36. p. 715. 1889.

Um das Instrument für Untersuchungen von Gasen und Dämpfen geeignet zu machen, wurde das Collimatorrohr durch eine Steinsalzplatte *P* luftdicht verschlossen und behufs Einführung von Gasen und Dämpfen, sowie behufs Evacuirung derselben mit zwei mit Glashähnen versehenen Ansatzröhren *M* und *N* versehen. In späteren Versuchen, bei welchen ich ein neues und wesentlich verbessertes Spectrobolometer benutzt habe¹⁾, wurde noch ein besonderes Absorptionsrohr zwischen der Spaltöffnung und der Wärmequelle angebracht, so, dass man dasselbe leicht durch eine Drehung fortnehmen oder einschieben konnte. Auch hier wurde dann die Untersuchung auf Wechselbestimmungen basirt.

3. Versuche mit Kohlensäure.

Die Absorption durch Kohlensäure ist in der letzten Zeit von den Herren Lecher und Pernter²⁾, später von Lecher allein³⁾ und von Heine⁴⁾, Röntgen⁵⁾ und Keeler⁶⁾ untersucht worden. Alle Bestimmungen zeigen, dass die Wärmestrahlung sehr stark von der Kohlensäure absorbiert wird.

Die Kohlensäure wurde für meine Versuche aus Marmor und reiner Salzsäure in einem Norblad'schen Gasentwickelungsapparat hergestellt. Durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid wurde sie vollständig getrocknet und direct in das sorgfältig evacierte Versuchsrohr geleitet.

Wie oben beschrieben, wurden drei Beobachtungsreihen für verschiedene Drucke der Kohlensäure ausgeführt. Die Resultate stimmen sehr gut miteinander überein. Die folgenden drei Tabellen geben eine Uebersicht der letzten dieser Beobachtungsreihen. In der ersten Columnne findet man den Druck des Gases in Millimetern, unter *A* die Ablenkungen der Galvanometernadel bei Strahlung durch das

1) K. Ångström, Siehe Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar Nr. 9. p. 549. 1889.

2) Lecher u. Pernter, Wien. Sitzungsber. 82. p. 265. 1880; Wied. Ann. 12. p. 180. 1881.

3) Lecher, Wied. Ann. 12. p. 466. 1881.

4) Heine, Wied. Ann. 16. p. 444. 1882.

5) Röntgen, Wied. Ann. 23. p. 259. 1884.

6) Keeler, Am. Journ. 28. p. 190. 1884.

leere Vergleichsrohr (*A*), unter *B* die Ablenkungen bei Anwendung des Versuchsrohres (*B*) und unter *B/A* das Verhältniss der Ablenkungen für die beiden Röhren. Jede der in diesen Columnen aufgeführten Zahlen ist das Mittel aus sechs Beobachtungen. In der fünften Columnne findet man die Mittel von *B/A*, in der sechsten die durchgelassene Wärme und in der siebenten die absorbirte Wärmemenge, die beiden letzten in Procenten angegeben.

Tabelle 1.
Kohlensäure. Wärmequelle *L*.

Druck in mm	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B/A</i>	Med.	Durehg.	Abs.
0	338,2	331,0	0,979	0,979	—	—
	339,5	333,2	0,981			
	357,0	349,0	0,978			
	354,7	347,0	0,978			
26	371,8	350,5	0,943	0,943	96,3	3,7
	372,0	350,5	0,942			
50,7	285,0	267,8	0,938	0,939	95,9	4,1
	299,5	281,8	0,939			
99,6	264,7	242,9	0,918	0,920	54,0	6,0
	266,1	245,1	0,921			
404,8	260,6	234,8	0,901	0,898	91,7	8,3
	289,3	258,5	0,894			
771,5	289,2	254,1	0,879	0,882	90,1	9,9
	290,6	256,8	0,882			

Tabelle 2.
Kohlensäure. Wärmequelle *M₂*.

Druck in mm	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B/A</i>	Med.	Durehg.	Abs.
0	—	—	—	0,979	—	—
	110,0	99,3	0,903			
26	107,0	97,7	0,913	0,908	92,8	7,2
	85,9	76,3	0,888			
50,7	84,7	75,3	0,889	0,889	90,8	9,2
	80,7	71,8	0,890			
99,6	76,8	66,5	0,865	0,869	88,8	11,2
	75,5	65,8	0,872			
404,8	76,5	63,3	0,827	0,823	84,1	15,9
	83,3	68,2	0,819			
771,5	83,3	67,2	0,807	0,806	82,8	17,7
	84,6	68,0	0,804			

Tabelle 3.
Kohlensäure. Wärmequelle M_1 .

Druck in mm	A	B	A/B	Med.	Durchg.	Abs.
0	—	—	—	0,979	—	—
26	49,1	44,2	0,900	0,912	93,2	6,8
	47,5	43,9	0,924			
	52,0	47,5	0,913			
50,7	37,9	33,9	0,894	0,899	91,8	8,2
	37,6	33,8	0,899			
	37,7	33,9	0,899			
	36,8	33,2	0,902			
99,6	36,0	32,2	0,894	0,887	90,6	9,4
	33,9	30,2	0,890			
	34,4	30,2	0,878			
404,8	34,2	28,9	0,845	0,838	85,6	14,4
	36,7	30,5	0,831			
771,5	37,4	30,1	0,805	0,814	83,7	16,3
	37,9	31,2	0,823			

Die Versuche zeigten keine Absorption der durch das kleine Wassergefäß durchgelassenen Strahlung.

Die in den obigen Tabellen 1—3 mitgetheilten Beobachtungen der Absorption bei verschiedenen Drucken sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Als Ordinaten gelten die absorbirten Wärmemengen in Procenten, als Abscissen die Drucke des Gases. L bezieht sich auf die directen Lampenstrahlen, M_2 und M_1 dagegen auf die durch die Magnesiumoxydschicht gegangenen Strahlen.

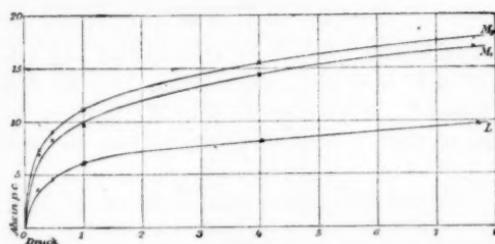


Fig. 7.

Aus den Tabellen und den entsprechenden Curven ergibt sich, dass die Absorption mit zunehmendem Druck zuerst sehr schnell, dann aber nur langsam wächst. So ab-

sorbirt z. B. die Kohlensäure bei 50 mm Druck schon ca. 9,2 Proc. der Strahlung von M_2 ; wenn der Druck verdoppelt wird, nimmt die Absorption nur um ca. 2 Proc. zu und bei einem Drucke von 760 mm vermehrt eine Druckerhöhung von 50 mm die Absorption nur um ca. 0,2 Proc.

Es geht hieraus deutlich hervor, dass die Kohlensäure nur einen beschränkten Theil des ultra-rothen Spectrums absorbirt. Sobald dieser Theil absorbirt ist, wird die Kohlensäure für die übrigen Strahlen sehr durchlässig.

Zweitens ergibt sich aus den Beobachtungen, dass die Absorptionen der verschiedenen Wärmestrahlen in einem bestimmten Verhältniss zu einander stehen, und dass dies Verhältniss unabhängig von dem Drucke des Gases ist. Wir finden z. B., dass die Ordinaten der beiden Curven L und M_2 sich immer ungefähr wie 1:2 verhalten. Dies ist indessen nur unter gewissen Bedingungen möglich. Bedeutet nämlich I den Theil der Lampenstrahlung und M den entsprechenden Theil der Strahlung durch Magnesiumoxyd, *welcher der Absorption ausgesetzt ist*, so werden, unter Annahme der Gültigkeit des Absorptionsgesetzes für jede einfache Wellenlänge, die durch ein Medium von der Länge l von diesen beiden Strahlungen absorbirten Wärmemengen:

$$a = I - \Sigma i e^{-kl}, \text{ und } \alpha = M - \Sigma m e^{-kl},$$

wobei wir mit k den Absorptionscoefficienten, mit i und m die Intensität jeder einfachen Wellenlänge bezeichnen. Es ist also auch:

$$I = \Sigma i \text{ und } M = \Sigma m.$$

Das Verhältniss a/α ist im allgemeinen von l abhängig und ändert sich also mit zunehmendem Drucke des absorbirenden Gases.¹⁾ Wenn aber für jede Wellenlänge, welche in die Summe eingeht, k denselben Werth hat, so wird:

$$\frac{a}{\alpha} = \frac{I(1 - e^{-kl})}{M(1 - e^{-kl})} = \frac{I}{M}.$$

1) Wir setzen hier und im Folgenden voraus, dass das Gas ein constantes Absorptionsvermögen hat, sodass wir in den Absorptionsformeln Schichtdicke l (bei constantem Druck) gegen Druck (bei konstanter Schichtdicke) vertauschen können. Nach den Untersuchungen von Tyndall dürfte dies wohl, wenigstens bei den hier vorkommenden Druckänderungen, berechtigt sein.

In diesem Falle ist also das einfache Absorptionsgesetz für die ganze Absorption gültig. Eine Untersuchung der vorliegenden Curven lehrt uns aber, dass dies hier nicht der Fall ist.

Weiter kann in der Summe $m = Ci$ sein, d. h., jedes m derselbe Bruchtheil des entsprechenden i . Weil aber jedes m durch Absorption eines entsprechenden i entstanden ist und weil diese vom Magnesiumoxyd herrührende Absorption mit abnehmenden Wellenlängen continuirlich zunimmt, so ist klar, dass dies nur annäherungsweise das Verhältniss sein kann, wenn die Absorption nur eine Spectralregion von unbedeutender Ausdehnung umfasst. In diesem Falle ist auch:

$M = CI$, daher: $1/C = I/M$, und folglich:

$$\frac{\alpha}{a} = \frac{I - \sum Ci e^{-kl}}{CI - \sum Ci e^{-kl}} = \frac{1}{C} = \frac{I}{M}.$$

Weil in den übrigen Fällen a/α von l abhängig ist, muss dieser letzte Fall also auf die Absorption durch Kohlensäure seine Anwendung finden und es folgt hieraus, dass die Absorption durch Kohlensäure aus einem oder mehreren nahe aneinander liegenden Absorptionsbanden besteht.

Die Lage dieser Absorptionsbanden können wir durch die letzte Gleichung folgendermassen annäherungsweise bestimmen. a und α bedeuten die für einen bestimmten Druck wirklich absorbierten Wärmemengen. Die Tabellen geben uns die Absorption in Procenten der ganzen Strahlung. Kennen wir aber die Gesamtstrahlung in den verschiedenen Fällen, so lassen sich aus den Prozentzahlen auch die wirklich absorbierten Wärmemengen leicht berechnen. Folgende kleine Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Gesamtstrahlung, der Absorption bei 771 mm Druck und der berechneten absorbierten Wärmemengen.

Tabelle 4.

Kohlensäure. Gesamtstrahlung und Absorption.

	L	M_2	M_1
Gesamtstrahlung	300	82	36
Abs. in Procenten 771 mm Druck .	9,9	17,7	16,3
Wirkl. abs. Wärme	29,7	14,5	5,9

Wir gehen jetzt zu den Curven für die verschiedenen Strahlungsarten (Fig. 6) über und suchen die Abscisse, für welche die Ordinaten der Curven L , M_2 und M_1 sich wie $29,7:14,5:5,9$ verhalten. Diese Abscisse ist $1,9^\circ$ (Wellenlänge $\lambda = 3,5 \mu$). Hieraus folgt also, dass die Kohlensäure ein starkes Absorptionsgebiet ungefähr von der Wellenlänge $\lambda = 3,5 \mu$ hat.

Ich habe die bei der Absorption der Kohlensäure gewonnenen Resultate etwas eingehender discutirt, weil hier, wie mir scheint, eine Methode angewendet ist, welche in manchen Fällen gute und wichtige Resultate liefern kann, besonders da, wo die Absorption zu gering ist, um mit unseren gegenwärtigen Hülfsmitteln spectrometrisch untersucht werden zu können. Wie man sieht, gründet sich diese Methode auf die Anwendung von Medien mit continuirlicher Absorption. Gewöhnlicher Lampen- oder Stearinkerzenruss ist vielleicht für diesen Zweck eben so gut geeignet, wie Magnesiumoxyd.

Die starke Absorption, welche die Kohlensäure schon in geringen Quantitäten ausübt, brachte mich zu der Ueberzeugung, dass man bei Anwendung eines kürzeren Rohres mit dem Spectrobolometer die Lage des Absorptionsbandes würde näher bestimmen können. Weil eine Bestätigung der früher gezogenen Schlussfolgerungen für mich von besonderem Interesse war, unternahm ich diese Untersuchung.

Folgende Tabelle enthält die dabei gewonnenen Resultate. Die Ablenkungen beziehen sich auf die D -Linie. Der Druck des Gases ist 739 mm, die Länge der absorbirenden Schicht 120 mm.

Tabelle 5.

Kohlensäure. Untersuchung mit dem Spectrobolometer.

Ablenkung	Wellenlänge	Absorption in Proc.	Ablenkung	Wellenlänge	Absorption in Proc.
1° 33,0'	1,78	0	1° 57,8'	3,59	6,9
1 36,1	1,94	0	2 0,9	3,86	20,5
1 39,2	2,14	0	2 4,0	4,08	40,2
1 42,3	2,35	5,9	2 7,1	4,48	44,5
1 45,4	2,58	10,6	2 10,2	4,78	28,5
1 48,5	2,82	6,2	2 13,3	5,12	10,0
1 51,6	3,07	0,2	2 16,4	5,44	4,3
1 54,7	3,32	0,8	2 19,5	5,74	0

Wie man sieht, bestätigen die Versuche vollständig meine Annahme. Die punktierte Curve *C* (Fig. 6 p. 273) gibt eine graphische Darstellung der Resultate. Die Absorption besteht aus zwei nahe aneinander liegenden starken Bändern mit ihren Maxima bei $\lambda = 2,60$ (Ablenkung = $1^\circ 46'$) und $\lambda = 4,36$ (Ablenkung = $2^\circ 6'$).

4. Versuche mit Wasserdampf und Wasser.

Ob Wasserdampf die dunklen Wärmestrahlen in beträchtlicher Menge absorbiert oder nicht, ist, wie bekannt, bis auf unsere Zeit eine physikalische Streitfrage geblieben. Während Tyndall dem Wasserdampf eine sehr bedeutende Absorption zuschrieb, wurde dies von Magnus vollständig verneint, indem er die Resultate Tyndall's erklärte als Folge der Vaporhäsion an den Wänden der Versuchsröhre und an den Steinsalzplatten, welche zum Verschlusse der Röhre dienten.

Dass die Streitfrage trotz wiederholter Versuche von den beiden ausgezeichneten Experimentatoren nicht erledigt worden ist, spricht für die Schwierigkeiten, welche mit dieser Untersuchung verbunden sind. Seitdem wurde die Frage wieder von verschiedenen Forschern aufgenommen, führte indessen zu verschiedenen Resultaten. Indem ich die älteren Arbeiten übergehe, erinnere ich nur an die letzten Untersuchungen von Tyndall,¹⁾ in welchem er fortwährend seine Ansicht aufrecht hält, ferner an die nach der Methode von Magnus ausgeführten Bestimmungen von Lecher und Perner,²⁾ welche wieder den Satz, dass eine starke Absorption durch Wasserdampf stattfinde, verneinen, und an die Untersuchungen von Röntgen³⁾, welche das Vorhandensein einer Absorption zugeben. Von diesen Untersuchungen wurden diejenigen von Tyndall und Röntgen gleichzeitig, und zwar nach der in der Einleitung beschriebenen dritten Methode ausgeführt.

1) Tyndall, Phil. Trans. of the Roy. Soc. 1. p. 280. 1882 u. Repertorium der Physik von Exner 19. p. 33. 1883.

2) Lecher u. Perner, Wien. Sitzungsber. 82. p. 265. 1880 und Wied. Ann. 12. p. 180. 1881.

3) Röntgen, Wied. Ann. 23. p. 1 u. 259. 1884.

Bei meinen Versuchen mit den Doppelröhren wurde der kleine Wasserbehälter Fig. 3 (p. 271) an dem einen Hahnenrohr *A* luftdicht befestigt. Ein wenig Wasser, zu welchem einige Tropfen Schwefelsäure gesetzt worden waren, wurde in das Gefäß eingeführt, darnach wurde die Luft sorgfältig ausgepumpt und das Rohr *A* bei *B* schnell zugeblasen. Die beiden Versuchsröhren wurden evakuiert, der Manometerstand abgelesen und einige Beobachtungsreihen mit den leeren Röhren ausgeführt. Der Hahn zu dem kleinen Wasserbehälter wurde hierauf geöffnet, wodurch der Wasserdampf in das Versuchsröhr einströmte. Wegen der Schwefelsäure findet dieses Einströmen ein wenig langsamer statt, als wenn das Wasser rein ist, und man ist immer sicher, die Maximalspannung des Wassers nicht zu erreichen. Sobald die gewünschte Dampfspannung eingetreten ist, wird der Hahn geschlossen, und die Spannung an dem Manometer wieder abgelesen. Um sodann, nachdem wieder das Verhältniss zwischen den Strahlungen durch die beiden Röhren bestimmt ist, das Versuchsröhr von Wasserdampf zu befreien, braucht man nur den Hahn zur Luftpumpe zu öffnen; das Phosphorsäureanhydrid absorbiert sehr schnell das Wasser.

Ich habe in dieser Weise etwa 500 Bestimmungen des Verhältnisses der Strahlungen durch abwechselnde Beobachtung der beiden Röhren ausgeführt. Die folgende Tabelle, mit denselben Bezeichnungen wie in den Tabellen 1—3, enthält einen Auszug der Beobachtungsresultate. Jeder von den unter *A* und *B* angeführten Werthen ist das Mittel aus sechs Bestimmungen.

Tabelle 6.

Wasserdampf. Wärmequelle *L*.

Druck in mm	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A/B</i>	Med.	Durchg.	Abs.
0	313,8	315,5	0,993			
	314,3	316,0	0,995	0,994	—	—
	317,9	320,3	0,993			
5	304,5	310,0	0,982	0,982	98,8	1,2
	307,3	312,9	0,982			

Druck in mm	A	B	A/B	Med.	Durchg.	Abs.
0	309,4	310,8	0,996	0,995	—	—
	308,1	309,8	0,995			
5	301,3	306,0	0,985	0,985	98,9	1,1
	303,6	308,2	0,985			
	305,3	309,9	0,985			
10	304,3	310,1	0,981	0,980	98,4	1,6
	303,0	309,3	0,980			
	303,4	310,1	0,978			
0	398,8	399,8	0,998	0,997	—	—
	404,6	406,7	0,995			
	393,6	394,4	0,998			
10	402,8	409,9	0,983	0,981	98,4	1,6
	402,6	411,1	0,979			
	401,6	409,4	0,981			

Tabelle 7.
Wasser dampf. Wärmequelle M_2 .

Druck in mm	A	B	A/B	Med.	Durchg.	Abs.
0	100,0	101,2	0,988	0,984	—	—
	98,5	100,2	0,983			
	105,0	107,0	0,981			
	104,4	106,1	0,984			
10	99,2	103,0	0,963	0,962	97,8	2,2
	99,8	103,8	0,961			
0	80,0	81,6	0,980	0,979	—	—
	80,0	81,9	0,977			
5	79,5	82,4	0,965	0,966	98,7	1,3
	79,6	82,3	0,967			
10	78,7	82,4	0,955	0,956	97,7	2,3
	78,7	82,2	0,957			

Tabelle 8.
Wasser dampf. Wärmequelle M_1 .

Druck in mm	A	B	A/B	Med.	Durchg.	Abs.
0	50,1	51,4	0,975	0,975	—	—
	49,6	50,9	0,974			
10	47,4	50,3	0,942	0,944	96,8	3,2
	47,6	50,3	0,946			

Die durch das Wassergefäß gegangene Strahlung wurde nicht merklich absorbiert.

In nachfolgender Tabelle stelle ich für 10 mm Dampfdruck die procentische Absorption, die Intensität der einfallenden Strahlung und die wirkliche Absorption in den drei untersuchten Fällen zusammen.

Tabelle 9.
Wasserdampf. Strahlung und Absorption.

	<i>L</i>	<i>M₂</i>	<i>M₁</i>
Gesamtstrahlung	300	82	36
Abs. Theil von der Gesamtstrahlung	4,8	1,85	1,15
Abs. in Proc.	1,6	2,25	3,2

Um den Einfluss der Steinsalzplatten beurtheilen zu können, wurden sie von dem Versuchsrohre fortgenommen und an den beiden Seiten einer plangeschliffenen, ca. 2 mm dicken Metallplatte luftdicht befestigt. Dieselbe hatte in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung, zu welcher ein enges Rohr führte, durch welches der Raum zwischen den Steinsalzplatten entleert und mit Wasserdampf gefüllt werden konnte. Die Resultate der in dieser Weise angestellten Versuche zeigten, dass die Einführung von Wasserdampf ohne Einfluss war. Die Vaporhäsion an den Steinsalzplatten hat also — in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Tyndall — bei diesen Bestimmungen keinen merklichen Einfluss.

Aus der obigen Tabelle ergibt sich allerdings, dass die Absorption nicht unwesentlich kleiner ist, als die von Tyndall nach der ähnlichen Methode, aber ohne Diaphragmen, gefundene. Ebenso unzweideutig scheint mir aber andererseits durch diese Untersuchung nachgewiesen zu sein, dass eine Absorption stattfindet.

Dass diese Absorption den Herren Lecher und Pernter entgangen ist, erklärt sich ohne Zweifel durch den geringen Werth derselben. Die absorbirende Gassäule bei ihren Versuchen hatte nämlich nur eine Länge von 30 cm (= $1/6$ der von mir angewendeten) und der Dampfdruck war nur 7,4 mm. Nach meinen Untersuchungen würde unter diesen Umständen nur ca. 0,3 Proc. von der Strahlung ab-

sorbirt werden, was wohl innerhalb der Beobachtungsfehler der Herren Lecher und Pernter¹⁾ liegt. Als Beweis gegen die Resultate Tyndall's führen die Herren Lecher und Pernter die Messungen der Sonnenstrahlung von Viole am Gipfel des Montblanc und am Fusse desselben, am Glacier des Bossons an. Nach diesen Messungen und mit Hülfe des einfachen Absorptionsgesetzes lässt sich berechnen, dass erst eine Luftsicht von 50 m eine fünfprozentige Absorption ausüben würde. Diese Schlussfolgerung ist aber unzweifelhaft nicht richtig, denn sicherlich ist die Absorption des Wasserdampfes eine auswählende, und folglich die Sonnenstrahlung am Gipfel des Montblanc weniger reich an Strahlen, welche von Wasserdampf absorbiert werden können, als die Strahlung von der Wärmequelle Tyndall's.

Ebensowenig, und zwar aus demselben Grunde, kann man aus den Versuchen Tyndall's schliessen, dass der Wasserdampf in der atmosphärischen Absorption eine grosse Rolle spiele. Wenn nämlich Wasserdampf nur einige Absorptionsbanden von geringer Ausbreitung, aber von grosser Stärke hätte, so würde man nicht berechtigt sein, die erwähnten Schlussfolgerungen zu ziehen. Es genügt also nicht, eine beträchtliche Absorption durch eine Gasschicht von 1 oder 2 m nachgewiesen zu haben, es ist vielmehr nothwendig, die Absorption bei verschiedenen Drucken der Gase näher zu verfolgen, um dadurch beurtheilen zu können, ob dieselbe von grosser Ausbreitung ist. Für diesen Zweck sind aber die Druckgrenzen, innerhalb welcher man Versuche mit Wasserdampf anstellen kann, zu eng, und unsere Versuche also nicht hinreichend.

Wenn wir aber die Zusammenstellung in der Tab. 9 näher untersuchen und die Werthe der wirklichen Absorption für die verschiedenen Strahlungen mit den Curven Fig. 6 vergleichen, so ergibt sich, dass es unmöglich ist, eine Abscisse zu finden, für welche sich die Intensitäten der verschiedenen Strahlungen wie 4,8:1,85:1,15 verhalten. Daraus lässt sich wohl schliessen, dass die Absorption nicht ein ganz

1) Siehe die Schlussresultate nach der Tab. 2, Wien. Ber. 82, p. 22. 1880. -

beschränktes Gebiet des Spectrums einnimmt, sondern von grösserer Ausbreitung ist — deren genauere Bestimmung besondere Untersuchungen erfordern dürfte. So viel ergibt sich jedoch schon aus unseren Resultaten, dass die Absorption durch den Wasserdampf sich weiter gegen das sichtbare Spectrum hin ausbreitet als die Absorption durch Kohlensäure, und also wahrscheinlich schon bei $\lambda = 2\mu$ seine Wirkung ausübt (vergleiche die Tab. 4 und 9).

Für eine grosse Absorption durch Wasserdampf spricht das Verhalten des Wassers in dieser Hinsicht. Desains hat gezeigt¹⁾, dass Schwefel- und Ameisenäther im flüssigen und dampfförmigen Zustande gleiche Absorption ausüben. Tyndall hat durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass in Betreff der Grösse der Absorption die Reihenfolge für Dämpfe und die entsprechenden Flüssigkeiten dieselbe ist. Er hat auch gezeigt²⁾, dass die Absorption durch Schwefeläther und Amylwasserstoff, mögen dieselben im dampfförmigen oder flüssigen Zustande sich befinden, dieselbe ist, und glaubt, durch diese Versuche ein allgemeines Gesetz der Molecularphysik — „Conservation of molecular action“ und „Thermal continuity of liquids and vapours“ — gefunden zu haben.

Die grosse Wichtigkeit der Frage in praktischer wie in theoretischer Hinsicht hat mich angeregt, direkte Versuche mit Wasser anzustellen, um zu sehen, ob wir berechtigt sind, die in nur drei Fällen nachgewiesene Analogie auch auf Wasser und Wasserdampf anzuwenden.

Ich versuchte zuerst die Frage durch eine spectrobolometrische Untersuchung zu entscheiden. Mit Anwendung der schon beschriebenen Vorrichtung wurde die Strahlung in verschiedenen Spectralgebieten untersucht, theils mit leerem Collimatorrohr, theils wenn dasselbe mit Wasserdampf von 10 mm Druck gefüllt war. Eine Absorption war kaum zu entdecken. Dieselbe war z. B. für $Abl. = 2^\circ$ ($\lambda = 4\mu$) höchstens ca. 0,1 Proc. Hierauf wurde vor die Spaltöffnung ein kleines Plangefäss von dünnen Glimmerblättchen befestigt und die Strahlung durch das leere und durch das mit Wasser

1) Desains, Compt. rend. 114. p. 1086. 1867.

2) Tyndall, Phil. Trans. of the R. S. 1. p. 291. 1882 u. Rep. d. Phys. von Exner 19. p. 139 u. f. 1883.

gefüllte Gefäß bestimmt. Ich habe drei solcher Gefäße benutzt, in welchen Wasserschichten von 0,08, 0,16 und 0,5 mm Dicke untersucht werden konnten. Unter der Annahme, dass hier das Absorptionsgesetz annäherungsweise gültig ist, weil die Strahlung beinahe homogen ist, lässt sich die Absorption durch eine Wasserschicht von der dem Dampfe entsprechenden Dicke berechnen. Die Absorption durch Wasser erwies sich jedoch immer als bedeutend grösser, so z. B. für $\lambda = 4 \mu$ wenigstens fünfmal so gross.

Da diese Untersuchungsmethode vielleicht nicht ganz einwurffrei ist, weil die dünnen Glimmerblättchen nicht vollständig plan sind und weil sie sich vielleicht unter dem Drucke des eingeführten Wassers ein wenig biegen u. s. w., so habe ich folgende und, wie ich glaube, vollständig entscheidende Versuche gemacht.

Die Steinsalzplatten des einen Doppelrohres wurden fortgenommen und durch zwei planparallele Glasplatten von ausgezeichneter Beschaffenheit ersetzt. In der früher beschriebenen Weise wurden jetzt Vergleichsreihen zwischen den beiden Röhren ausgeführt, wobei das mit Glasplatten versetzte Rohr als Versuchsrohr diente. Für diesen Versuch wurde eine neue Magnesiumoxydplatte M_3 von ca. 0,05 mm Dicke hergestellt.

Tabelle 10.

Wasser dampf. Wärmequelle L , das Versuchsrohr mit Glasplatten.

Druck in mm	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A/B</i>	Med.	Durchg.	Abs.
0	151,0	235,1	0,642			
	159,7	249,4	0,640	0,642		
	161,1	249,7	0,645			
10	162,9	255,4	0,638			
	161,3	252,6	0,639	0,639	99,4	0,6
0	163,3	253,8	0,643	0,643		

Tabelle 11.

Wasser dampf. Wärmequelle M_3 , das Versuchsrohr mit Glasplatten.

Druck in mm	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A/B</i>	Med.	Durchg.	Abs.
0	55,9	133,0	0,420			
	55,5	133,2	0,417	0,419		
10	54,8	134,0	0,409			
	55,7	135,1	0,412	0,411	98,1	1,9

Hiernach wurden die Glasplatten wieder von dem Versuchsrohre entfernt. Es lässt sich leicht berechnen, dass der im Versuchsrohre vorhandene Dampf condensirt eine Wasserschicht von 0,0148 mm Dicke bilden würde. Es wurde nun ein Glimmerblättchen von genau dieser Dicke abgespalten und davon drei ganz kleine Blättchen abgeschnitten. Die Glasplatten wurden mit den drei Glimmerblättchen als Zwischenlage zusammengelegt und durch zwei plangeschliffene starke Metallplatten, deren jede eine Oeffnung von ca. 18 mm Durchmesser hatte, gegeneinander gepresst; das Ganze bildete also ein kurzes Absorptionsgefäß. Dieses Gefäß wurde zwischen dem Schirm S_4 und dem Versuchsrohr (Fig. 1) so angebracht, dass man es leicht fortnehmen und wieder einstellen konnte. Es wurden jetzt Vergleichsreihen ausgeführt zwischen den Strahlungen mit dem Absorptionsgefäß vor der Schirmöffnung und ohne dasselbe (in der folgenden Tabelle sind diese mit B und jene mit A bezeichnet). Das Absorptionsgefäß war hierbei einmal leer, das andere Mal mit Wasser gefüllt. Die Tabelle wird hiernach ohne Schwierigkeit verständlich sein.

Tabelle 12.
Wasser, Wärmequelle L , Glasgefäß.

Absorptionsgefäß	A	B	A/B	Durchg.	Abs.
leer	150,8	295,3	0,511	95,8	4,2
gefüllt	144,6	295,5	0,489	95,1	4,9
leer	142,6	287,2	0,497	95,4	4,6
gefüllt	137,3	290,7	0,472	95,4	4,6
leer	144,6	291,3	0,496	95,4	4,6
gefüllt	139,3	294,3	0,473	95,4	4,6
			Med.	95,4	4,6

Tabelle 13.
Wasser, Wärmequelle M_3 , Glasgefäß.

Absorptionsgefäß	A	B	A/B	Durchg.	Abs.
leer	47,4	290,2	0,163	87,0	13,0
gefüllt	41,3	290,7	0,142	86,3	13,7
leer	48,8	293,6	0,166	86,3	13,4
gefüllt	42,4	295,5	0,143	86,7	13,4

Die Absorption zeigt sich hier ca. siebenmal so gross wie bei dem Dampfe. Eine Möglichkeit, dass dieselbe in den beiden Fällen gleich sei, scheint mir vollständig ausgeschlossen. Wir haben freilich den Einfluss der Änderung der Reflexion unberücksichtigt gelassen; dieser würde jedoch nur den wirklichen Unterschied zwischen dem Absorptionsvermögen in den beiden Fällen vergrössern. *Es ist also hiermit gezeigt, dass ein Dampf und seine Flüssigkeit nicht immer dasselbe Absorptionsvermögen besitzen.*

Ob die spectrale Vertheilung der Absorption in den beiden Fällen dieselbe sei, ist noch zu entscheiden. Das Verhältniss der Absorption für die beiden hier untersuchten Strahlungen (L und M) ist innerhalb der Beobachtungsfehler dasselbe, also widersprechen vorliegende Beobachtungen nicht der Annahme einer ähnlichen spectralen Vertheilung der Absorption. Eine Untersuchung mit mehreren Magnesiumoxydplatten von verschiedener Dicke würde dies noch sicherer entscheiden.

5. Versuche mit reiner trockener Luft.

Die für die Versuche angewendete Luft wurde direct aus dem Freien genommen und zuerst durch Natronkalk, dann durch einen Geissler'schen Kaliapparat mit concentrirter Kalilösung geleitet. Die in dieser Weise von Kohlensäure gereinigte Luft wurde hierauf sorgfältig durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet und durch reine Baumwolle in die Versuchsröhre geleitet. Erst nach wiederholter Entleerung des Versuchsrohres und fünfstündiger Durchleitung der Luft wurden die Versuchsreihen ausgeführt. Von den Versuchen führe ich nur die folgenden an. Jeder von den unter *A* und *B* angeführten Werthen ist das Mittel aus sechs Bestimmungen. (S. Tabelle 14 und 15 nächste Seite.)

In Uebereinstimmung mit früheren Untersuchungen finden wir die Absorption der reinen Luft sehr schwach. Die Herren Lecher und Pernter, wie auch Hr. Röntgen haben keine Absorption wahrnehmen können, nach Tyndall muss dieselbe für eine Schicht von 914 mm Länge unter 0,3 Proc. liegen.

Tabelle 14.
Luft, Wärmequelle *L*.

Druck in mm	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B/A</i>	Med.	Durchg.	Abs.
0	331,7	323,8	0,976	0,9768	—	—
	324,1	317,9	0,981			
	341,2	332,7	0,975			
	380,0	323,2	0,979			
	333,2	324,2	0,973			
730	329,7	322,0	0,977	0,9758	99,88	0,12
	333,0	324,3	0,974			
	317,2	308,8	0,974			
	333,3	325,9	0,978			
	325,6	317,8	0,976			
0	320,2	314,1	0,981	0,9772	—	—
	318,6	310,8	0,976			
	332,9	325,2	0,977			
	332,3	324,3	0,976			
	332,7	324,6	0,976			

Tabelle 15.
Luft, Wärmequelle *M₂*.

Druck in mm	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B/A</i>	Med.	Durchg.	Abs.
0	85,3	83,4	0,978	0,9812	—	—
	86,7	85,3	0,984			
	85,6	83,8	0,979			
	85,6	84,3	0,985			
	85,8	84,2	0,981			
760	87,7	85,5	0,975	0,9787	99,72	0,28
	88,2	85,8	0,973			
	86,4	85,1	0,985			
	87,4	85,4	0,977			
	87,1	85,3	0,979			
0	87,0	85,5	0,983	0,9813	—	—
	83,4	82,2	0,986			
	86,3	84,4	0,978			
	84,4	82,7	0,980			
	84,2	82,6	0,981			

Wenn es übrigens gestattet ist, etwas aus den Beobachtungen zu schliessen, so wäre es, dass die Absorption hauptsächlich in die äussersten Theile des dunklen Spectrums fällt. Die Beobachtungsfehler sind jedoch im Verhältniss zu der beobachteten Absorption so gross, dass sichere Schlussfolgerungen nicht erlaubt sind. Dazu kommt natürlich noch,

dass die kleinste Verunreinigung der Luft Fehler von derselben Größenordnung wie die zu bestimmende Grösse verursachen kann. Da übrigens, des Locales wegen, in welchem ich arbeite, eine grössere Genauigkeit, als die, welche aus den Tabellen hervorgeht, kaum zu erreichen war, habe ich von einer genaueren Ausführung der Untersuchung der Absorption der reinen trockenen Luft absehen müssen.

6. Einige Folgerungen betreffend die Absorption in der Atmosphäre.

Um eine Besprechung der gewonnenen Resultate rücksichtlich ihrer Bedeutung für die Absorption der Sonnenstrahlung zu erleichtern, habe ich mir erlaubt, in Fig. 8 einige Curven von Langley wiederzugeben.

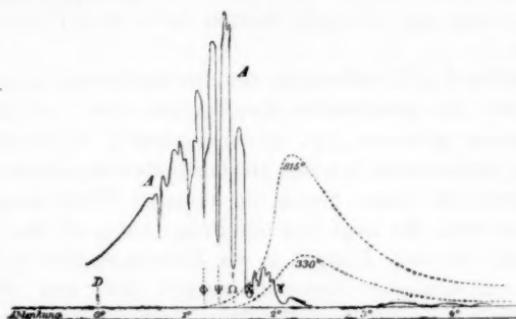


Fig. 8.

Wenn wir die letzte Zeichnung des prismatischen Sonnenspectrums von Langley (A Fig. 8, vergleiche zur Orientierung betr. die Wellenlängen auch Fig. 6) näher betrachten, so sehen wir für eine Wellenlänge $\lambda = 1,7 \mu$ die Energie ziemlich schnell abnehmen, und es folgen für $\lambda = 2,7 \mu$ und zwischen $\lambda = 4 \mu$ und $\lambda = 4,5 \mu$ die grossen Absorptionsbanden, welche Langley mit X und Y bezeichnet hat.¹⁾ Diese Banden fallen aber gerade mit denen der Kohlensäure zusammen und werden also zweifellos durch dieses Gas verursacht.

Für den Spectralbezirk in der Nähe von $\lambda = 4 \mu$ hat Langley in seiner letzten Abhandlung Specialdiagramme für

1) Langley, Phil. Mag. 26. p. 505. 1888.

verschiedene Dicken der Atmosphäre gegeben. Wir finden hieraus, dass für eine atmosphärische Schicht $M = 3,58$ (die Schicht, wenn die Sonne im Zenith steht, gleich eins gesetzt) keine Spur von Wärme bei $\lambda = 4,2 \mu$ wahrnehmbar ist; für $M = 2,08$ ist aber eine Angabe deutlich zu erkennen. Die Intensität beträgt aber hier nur ca. 0,005 von der grössten, die in dem prismatischen Spectrum gefunden ist.

Durch die Thatsache, dass Langley in einem Spectralbezirk, wo ich eine ausserordentlich starke Absorption nachgewiesen habe, noch Wärmestrahlen gefunden hat, geht mit aller Evidenz hervor, dass die Intensität ausserhalb der Atmosphäre hier eine beträchtliche Grösse hat. Es ist auch damit gezeigt, dass es Strahlen von beträchtlicher Intensität gibt, welche so stark von der Atmosphäre absorbiert werden, dass nur schwache Spuren davon zum Erdboden gelangen.

In Fig. 8 sind auch einige von den Energiespectren, welche Langley für geschwärzte Kupferplatten bei verschiedener Temperatur gefunden hat, wiedergegeben.¹⁾ Wenn die Temperatur erhöht wird, nehmen alle Ordinaten zu, jedoch so, dass das Maximum immer gegen die kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Es liegt hier die Frage nahe, ob das Sonnenspectrum vor dem Eintritt in die Erdatmosphäre nicht vielleicht ein ähnliches Aussehen gehabt hat, und ob nicht vielleicht der ganze ultrarote Theil des Spectrums von $\lambda = 4 \mu$ von der Atmosphäre absorbiert wird. In diesem Falle würde die zu uns kommende Sonnenstrahlung nur ein geringer Theil der ursprünglichen Sonnenenergie sein.

Für diese Auffassung spricht ohne Zweifel das Vorstehende. Dadurch ist nämlich gezeigt, dass das steile Abfallen der Sonnenenergie, welches wir im Sonnenspectrum innerhalb der Atmosphäre beobachten, ausserhalb derselben wenigstens viel später eintrifft.

Weil die Absorption der Kohlensäure in einen Spectralbezirk fällt, in welchem die ursprüngliche Sonnenstrahlung noch eine beträchtliche Grösse hat, so hat dieselbe ohne Zweifel einen wesentlichen Anteil an der Absorption der

1) Langley, Phil. Mag. 21. p. 394. 1886.

Atmosphäre. Dass dem so ist, hat auch Lecher früher gefunden. Er geht aber noch weiter und schreibt sogar der Kohlensäure die Hauptrolle zu, indem er die Bedeutung des Wasserdampfes nicht anerkennt.

Nachdem aber durch die vorliegende Untersuchung die Grenzen der Absorption der Kohlensäure näher bestimmt sind, ist, meiner Ansicht nach, die Kohlensäureabsorption diesseits $\lambda = 2 \mu$ und jenseits $\lambda = 4,6 \mu$ von keiner wesentlichen Bedeutung. Ausserhalb dieses Gebetes dürfte wohl der Wasserdampf noch seinen Einfluss geltend machen; hierzu kommt noch, dass bisher noch nicht gezeigt ist, dass durch die reine Luft nicht eine bedeutende Absorption der Strahlen grösster Wellenlänge stattfindet — eine Ansicht, die mir sehr wahrscheinlich ist.

Hrn. F. Åkerblom, der mir bei der Anstellung der meisten der hier besprochenen Versuche auf's Freundlichste assistirt hat, sage ich für seine werthvolle Unterstützung meinen besten Dank.

Stockholms Högskolas Fysiska Inst., Mai 1889.

VII. *Beobachtungen über die Strahlung der Sonne;* *von Knut Ångström.*

(Aus *Bihang Till K. Svenska Vet.-Akad. Handl.* Bd. 15. Afd. I. Nr. 10.
mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

1. Instrumente für Bestimmungen der Sonnenstrahlung.

In einer früheren Arbeit: „*Sur une nouvelle méthode de faire des mesures*“ etc.¹⁾ habe ich eine neue Methode für calorimetrische Bestimmungen der Wärmestrahlung und für die Construction eines neuen Instrumentes zur Selbstregistrierung der Sonnenstrahlung beschrieben. Nachdem ich eine Unterstützung der königl. schwedischen Academie der Wissenschaften erhalten, habe ich neue Instrumente ausführen lassen und mit diesen während der Sommer 1887 und 1888 Messungen und Registrirungen der Sonnenstrahlen ausgeführt. Obschon ich hierbei eigentlich nur bezeichnete, die besten instrumentalen Anordnungen für Messungen dieser Art zu finden, und obschon die Zeit, während welcher ich Gelegenheit hatte mit diesen Instrumenten zu arbeiten, sehr beschränkt war, so dürften doch vielleicht einige Folgerungen, die ich aus dem Beobachtungsmaterial gezogen habe, von allgemeinerem Interesse sein.

Indem ich den Leser betreffs der ausführlichen Beschreibung der Instrumente auf meine oben erwähnte Abhandlung verweise, will ich hier nur an die Grundprincipien derselben erinnern und einen sehr einfachen Beweis für dieselben geben.

Zwei einander ganz ähnliche, kleine, kreisförmige Scheiben von massivem Kupfer (von ca. 30 mm Durchmesser, 5 bis 7 mm Dicke) sind an der der Strahlung zugewandten Seite sorgfältig geschwärzt. In jeder Platte befindet sich je ein Thermoelement, und diese Thermoelemente sind mit einem empfindlichen aperiodischen Spiegelgalvanometer in eine und dieselbe Leitung eingeschaltet. Die Kupferplatten dienen als Calorimeter, ihre Temperaturdifferenz kann durch das Galvanometer bestimmt werden. Die unter

1) K. Ångström, *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.* (3) März 1886.

sich verbundenen Platten sind an einem Stative, welches horizontale und verticale Bewegung gestattet, befestigt, und können durch einen, gleichfalls vom Stativ getragenen, beweglichen Schirm abwechselnd beschattet werden.

Um die Stärke einer Wärmestrahlung zu bestimmen, lässt man dieselbe senkrecht gegen die eine Plattenfläche fallen, während man die andere durch den Schirm beschattet. Nachdem jene einen genügend grossen Temperaturüberschuss bekommen hat, legt man den Schirm herum, sodass die andere Platte bestrahlt und die vorher bestrahlte beschattet wird und bestimmt genau die Zeiten für den Durchgang des Fadenkreuzes durch vorher bestimmte Punkte der Scala, z. B. die Zeiten, bei welchen das Fadenkreuz durch die Theilstriche 100, 50, 0, -50, -100 der Scala geht (Ruhelage des Galvanometers gleich 0 gesetzt). Nachdem die zuletzt bestrahlte Platte noch einen kleinen Temperaturüberschuss bekommen hat, dreht man den Schirm wieder zurück und bestimmt wieder die Zeiten für den Durchgang des Fadenkreuzes durch dieselben Punkte der Scala. Wenn wir die Zeitdifferenzen zwischen zwei gleichen, aber entgegengesetzten Ausschlägen des Galvanometers, also die Zeit, welche nöthig ist, um die Temperaturdifferenz δ der Calorimeterplatten zu vertauschen, mit t bezeichnen und mit W den Wasserwerth der Calorimeterplatten, so lässt sich beweisen, dass die Strahlung Q durch die Formel:

$$Q = \frac{2W\delta}{t}$$

ausgedrückt werden kann, und dass also durch diese Beobachtungsmethode die Wärmeabgabe der Platten durch Strahlung und Convection eliminiert wird.

Wenn nämlich Θ die Temperatur des einen Calorimeters in dem Augenblicke, in welchem das Fadenkreuz durch einen der Ablesepunkte geht, bezeichnet, so ist $\Theta + \delta$ die Temperatur der anderen Platte. Nach der Zeit t ist die Temperatur der ersten Θ_1 und die der zweiten $\Theta_1 - \delta$. Wenn W den Wasserwerth jeder Platte bedeutet, und wenn wir die Temperaturdifferenz δ immer klein genug nehmen, um die Wärmeabgabe der Platten durch Convection und Strahlung dem mittleren Temperaturüberschusse der Um-

gebung proportional setzen zu können, also für die erste Platte während der Zeit t :

$$= a W \frac{\Theta + \Theta_1}{2} t,$$

so finden wir, dass diese Platte während der Zeit t durch Strahlung die Wärmezufuhr:

$$Qt = W(\Theta_1 - \Theta) + a W \frac{\Theta + \Theta_1}{2} t$$

bekommen hat. Wir haben aber:

$$a W \frac{\Theta + \Theta_1}{2} t = a W \frac{\Theta + \delta + \Theta_1 - \delta}{2} t,$$

also ist die Abkühlung der beiden Calorimeter während der Zeit t von derselben Grösse. Weil die Temperaturabnahme des zweiten aber $= (\Theta + \delta) - (\Theta_1 - \delta)$ ist, so ist seine Wärmeabgabe:

$$a W \frac{\Theta + \delta + \Theta_1 - \delta}{2} t = W(\Theta - \Theta_1 + 2\delta),$$

und also:

$$Qt = W(\Theta_1 - \Theta) + W(\Theta - \Theta_1 + 2\delta) = 2W\delta,$$

und:

$$Q = \frac{2W\delta}{t}.$$

Wenn der Absorptionscoefficient der Calorimeterfläche nicht 1, sondern ϵ ist, so wird:

$$Q = \frac{2W\delta}{\epsilon t}.$$

Diese Beobachtungsmethode ist für sogenannte absolute Messungen der Wärmestrahlung sehr zweckmässig, theils weil alle Constanten des Apparates leicht zu bestimmen sind, theils weil durch die Versuchsanordnung die Abkühlung des beschatteten Calorimeters die des bestrahlten corrigirt, so dass man keine weitere Correction in dieser Hinsicht anzu bringen braucht.

Dasselben Principes habe ich mich auch zur Construction des selbstregistrirenden Apparates bedient. Die nachstehende Fig. 1 zeigt die Anordnung des zuletzt ausgeführten Instrumentes in ca. $1/13$ der natürlichen Grösse.¹⁾ 1 ist das Pyrheliometer. Die oben erwähnten Platten sind hier durch hohle, geschwärzte Kugeln von Kupfer ersetzt, welche durch

1) Von dem Hrn. Mechaniker H. Sandström in Lund angefertigt.

ein Glasrohr miteinander verbunden sind. In diesem Rohre befindet sich ein kleiner Quecksilberindex, welcher durch einen Platindraht mit dem einen Pole eines galvanischen Elementes verbunden ist. 2 ist ein grosser kreisförmiger Schirm, welcher längs zweier in die Richtung der Erdaxe gestellter, eiserner Stangen verschiebbar ist und dadurch an jedem Tage so eingestellt werden kann, dass er den ganzen

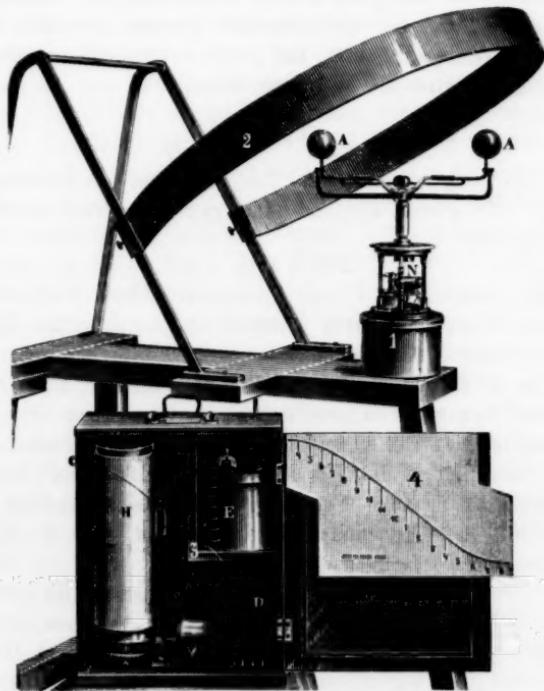


Fig. 1.

Tag die eine der Calorimeterkugeln beschattet. Sobald die andere Kugel durch die Sonnenstrahlen einen bestimmten Temperaturüberschuss (δ) bekommen hat, gelangt der Quecksilberindex in Contact mit einer Platinspitze; infolge dessen wird ein electrischer Strom geschlossen, eine Sperrvorrichtung wird ausgelöst, und durch Vermittelung eines Uhrwerkes

werden die Kugeln um eine verticale Axe gedreht. Der Strom wird dann unterbrochen, die Sperrlinke fällt wieder zurück, und nachdem die Axe eine halbe Umdrehung gemacht hat, wird die Bewegung gehemmt. Jede Umdrehung wird durch das Registrirwerk 3 in gewöhnlicher Weise registriert. Der Cylinder wird durch ein Räderwerk um seine Axe gedreht; ein an einem Gewicht befestigter Stift schreibt auf denselben. Bei jeder halben Umdrehung der Calorimeterkugeln wird das Gewicht ungefähr 0,5 mm gesenkt. Wenn wir mit t die horizontale, mit g die verticale Bewegung bezeichnen, so wird die Wärmestrahlung:

$$Q = C \frac{\partial g}{\partial t}$$

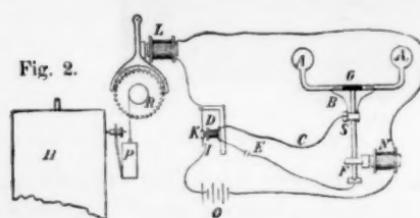
und also proportional der Tangente der aufgezeichneten Curve. Die ganze, während einer gegebenen Zeit zugeführte Wärmemenge wird:

$$\Sigma Q = C_1(g - g_1).$$

Die Constanten C und C_1 können durch Vergleichung mit dem oben erwähnten Instrument für absolute Bestimmungen festgestellt werden.

Um nicht genötigt zu sein, den für die Electromagnete des Apparates erforderlichen starken Strom durch die Platin spitze und den Quecksilberindex des Pyrheliometers zu leiten, habe ich mich eines schwachen Hülfsstromes bedient.

Die schematische Fig. 2 gibt eine leicht verständliche Darstellung der Anordnung an. A und A_1 sind die Pyrheliometerkugeln. Bei Erwärmung von A_1 wird der Hülfsstrom $BCEFG$ geschlossen, der Electromagnet D zieht dabei den kleinen Anker K an. Der Hauptstrom wird in dieser Weise bei I geschlossen, geht von der kleinen Batterie O durch K zu den Electromagneten L und N .



Durch L wird bei jedem Stromschluss ein Zahn des Zahnrades R ausgelöst und dadurch die Senkung des mit einem

Bleistifte versehenen Gewichtes P bewirkt; durch N wird der Sperrhaken des Pyrheliometers gehoben, wodurch die Umdrehung desselben erfolgt.

2. Einige Beobachtungsresultate.

Während des Sommers 1887 führte ich an der Westküste Schwedens, während des Sommers 1888 auf einer kleinen Insel Yxelö ($58^{\circ} 56'$ Breite, $35^{\circ} 40'$ Ost von Ferro) an der Ostküste Schwedens Bestimmungen der Sonnenstrahlung aus. Wegen gewisser Fehler, die ich erst zu spät entdeckte, glaube ich, das Beobachtungsmaterial von 1887, welches auch nur Vorversuche enthielt, ausser Rechnung lassen zu müssen. Das Material vom Sommer 1888 habe ich dagegen einer genaueren Untersuchung unterworfen, um die Beziehung zwischen atmosphärischer Schichtdicke und Stärke der Sonnenstrahlung in unserer Gegend unter normalen Verhältnissen zu bestimmen. Das Registririnstrument war an dem höchsten Punkte der Insel (ca. 35 m über dem Meeresspiegel) aufgestellt. Die Tage, an welchen die Atmosphäre so rein und unveränderlich ist, dass man die Beobachtungen der Sonnenstrahlung zu einer genaueren Berechnung benutzen kann, sind, wie bekannt, sehr selten. Hr. Crova in Montpellier, der gleichfalls in der letzten Zeit mit der Registrirung der Sonnenstrahlung vermittelst eines von ihm construirten thermo-electrischen Apparates beschäftigt war, findet, dass nur ca. 1,9 Proc. von allen Tagen von dieser Beschaffenheit ist.¹⁾

Für den oben erwähnten Zweck dürfen nur solche Tage in Betracht kommen, während welcher die Registrirung Vor- und Nachmittag ziemlich ununterbrochen erfolgte und an welchen die Strahlung für dieselbe Sonnenhöhe wenigstens annäherungsweise gleich war. Dies ist nämlich eine nothwendige, wenn auch nicht hinreichende Bedingung der Unveränderlichkeit der Atmosphäre. Unter solchen Umständen darf es nicht auffallen, dass ich nur an zwei Tagen, nämlich am 18. und 19. Juli, brauchbares Beobachtungsmaterial gefunden habe. Für die an diesen Tagen registrirten Curven habe ich mehreremal die jeder Stunde entsprechenden Tan-

1) Crova, Ann. de chim. et de phys. 14. p. 541. 1888.

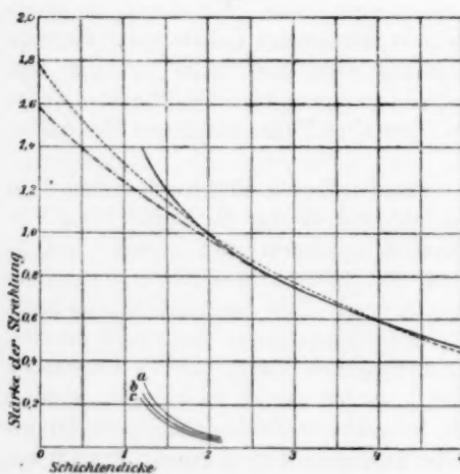
genten bestimmt. Am 19. Juli wurde eine Bestimmung der Constante C des Registrirapparates ausgeführt und aus dem Mittel der Bestimmungen der Tangenten sind dann die Werthe der Strahlungsintensität für jede Stunde berechnet. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Berechnung. Die Sonnenhöhe ist aus der gewöhnlichen Formel:

$\sin h = \sin \lambda \sin \delta + \cos \lambda \cos \delta \cos t$
berechnet. Die Schichtdicke ist nach Lambert gegeben.

Tabelle 1.

Stunde		Schicht-dicke	18. Juli		19. Juli		Mittel. Vor- und Nachm. 19. Juli
Vorm.	Nachm.		Vorm.	Nachm.	Vorm.	Nachm.	
5	7	4,75	0,54	0,47	0,51	0,48	0,495
6	6	3,09	0,72	0,72	0,73	0,77	0,750
7	5	2,26	0,89	0,89	0,89	0,98	0,935
8	4	1,80	—	1,07	1,02	1,09	1,055
9	3	1,53	—	1,16	1,20	1,20	1,200
10	2	1,38	—	1,25	1,28	1,30	1,290
			1,27 ¹⁾				
11	1	1,29		1,31	1,36	1,34	1,350
12	—	1,26	1,35	—	1,36	—	1,360

Fig. 3.

1) Um 10^{1/2} Uhr vorm.

Am 18. Juli zwischen 8—10 Uhr war der Himmel nicht ganz frei von Wolken, in der übrigen Zeit erfolgte jedoch die Registrirung ohne Störung. Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Tagen, sowie auch die Uebereinstimmung zwischen Vormittag und Nachmittag

ist sehr gut. Daher habe ich die Bestimmungen vom 18. Juli nur als eine Controle betrachtet und werde im Folgenden nur die Bestimmungen vom 19. Juli als die vollständigsten näher behandeln. Auf Fig. 1, 4 findet man eine kleine Reproduction der am 19. Juli registrirten Curve¹⁾, auf Fig. 3 (die ununterbrochene Curve) ist der entsprechende Verlauf der Strahlung dargestellt; als Abscissen sind die Schichtendicken der Atmosphäre, als Ordinaten die Stärke der Strahlung aufgezeichnet. Die meteorologischen Verhältnisse während dieses Tages sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

Tabelle 2.

Stunde	Wind	Luftdruck mm	Spannung des Wasserdampfes mm
10 vorm.	N. Frisch	751,0	9,5
1 nachm.	N. Frisch	751,0	8,0
5 nachm.	N. Frisch	750,5	8,4
8 nachm.	Stille	750,0	8,6

3. Beziehung zwischen Schichtendicke und Strahlung der Sonne.

1. Wie längst bekannt, hat das einfache Absorptionsgesetz:

$$i = Ap^d$$

keine vollständige Gültigkeit für die Sonnenstrahlung, weil die Absorption der Atmosphäre eine auswählende ist. Dementsprechend müssen wir die durchgehende Wärme:

$$i = \Sigma Ap^d$$

setzen. Trotzdem dürfte es von besonderem Interesse sein, zu untersuchen, in wie weit die Absorption der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre durch die erste einfache Gleichung ausgedrückt werden kann. Um die Vertheilung der Sonnenstrahlung an der Erdoberfläche beurtheilen zu können, ist es nämlich wichtig, eine allgemein gültige, wenn auch empirische Formel zu finden, nach welcher sich diese Vertheilung unter verschiedenen Umständen berechnen lässt. Von den vielen Relationen, die man in dieser Hinsicht aufgestellt hat, ist wohl die oben erwähnte eine der einfachsten

1) Fig. 1 ist nach einer Photographie des Instrumentes und der Originalcurve reproduziert.

und, so viel ich weiss, die einzige, welche bis jetzt als Grundlage für eine Berechnung der Vertheilung der Sonnenstrahlung an der Erdoberfläche in verschiedenen Jahreszeiten angewandt ist. Diese für viele Fragen wichtige, übrigens sehr mühsame Berechnung ist neulich von Hrn. A. Angot¹⁾ ausgeführt, und zwar für verschiedene Werthe der Constante p . Die Beobachtungen an den verschiedenen Orten müssen jetzt entscheiden, welchen Werth man p am Besten zu geben hat, und mit welcher Genauigkeit die Rechnung und die Erfahrung miteinander übereinstimmen.

Dass die vorliegenden Bestimmungen nicht in vollständiger Uebereinstimmung mit dem einfachen Absorptionsgesetze sind, ist leicht einzusehen. Wenn wir nämlich die Constanten A und p aus dem unteren Theil der Curve berechnen, so geben diese Constanten für kleinere Schichten-dicke einen Werth der Intensität der Sonnenstrahlung, der viel zu klein ist. So ist z. B. die in der Fig. 3 mit $-\cdot-\cdot-$ bezeichnete Curve aus den Werthen $m = 3$, $i = 0,76$ und $m = 5$, $i = 0,47$ berechnet, woraus sich ergibt $A = 1,56$ und $p = 0,786$. Dieses Resultat stimmt mit den meisten älteren Bestimmungen überein und folgt unmittelbar aus der That-sache, dass die atmosphärische Absorption eine auswählende ist. Die mit $\dots\dots$ bezeichnete Curve ist mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, wodurch ich $A = 1,78$, $p = 0,76$ gefunden habe. Der grösste Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung ist hier ungefähr 6 Proc. In manchen Fällen, besonders für gewisse meteorologische Fragen, dürfte diese Uebereinstimmung wohl genügend sein; es ist jedoch dabei zu bemerken, dass wir hier die beiden Grössen A und p durch Beobachtungen bestimmt haben. Wenn wir dagegen A als eine für alle Bestimmungen gemeinsame Constante annehmen, so wird natürlich die Ueber-einstimmung viel schlechter.

2. Wie schon gesagt, müssen die Variationen der Sonnenstrahlung durch eine Reihe von Termen ausgedrückt werden. In seiner grossen Arbeit „Researches on solar heat“ hat Hr. Langley den Durchlässigkeitsscoefficienten p für ver-

1) A. Angot, Ann. du Bureau central météorologique de France (1) p. 120. 1883 u. Journ. de Phys. (2) 5. p. 1. 1886 (Auszug).

schiedene Wellenlängen des Sonnenspectrums bestimmt.¹⁾ Die Werthe von p wachsen stetig mit zunehmender Wellenlänge von 0,4, bis 0,9, und die Durchlässigkeit der Atmosphäre scheint also mit der Wellenlänge zuzunehmen. Hr. Langley hat auch die spectrale Vertheilung der Energie ausserhalb der Atmosphäre bestimmt und (l. c. p. 144) durch drei Curven dargestellt, von welchen die eine den grössten, die andere den kleinsten möglichen Werth der Sonnenenergie darstellt, und die dritte das Mittel aus den beiden ersten, also den wahrscheinlichsten Werth repräsentirt (in der Tafel von Langley mit III bezeichnet). Durch diese Daten ist es jetzt möglich, beliebig viele Glieder in der allgemeinen Formel der Sonnenstrahlung anzugeben.

Für diesen Zweck habe ich die ganze Sonnenenergie in zwölf gleiche Theile getheilt und für jeden von diesen den mittleren Durchlässigkeitsscoëfficienten aus der Tabelle 6, p. 25 und aus der Tabelle 123, p. 151 der oben angeführten Arbeit von Langley durch graphische Interpolation ermittelt. Unter Benutzung dieser Werthe habe ich die Strahlung i bei verschiedener Schichtdicke nach der Formel:

$$i = \frac{A}{12} \sum_{n=1}^{n=12} p_n^d$$

berechnet. Wenn wir A^2 ²⁾ aus dieser Formel für einen bestimmten, dem unteren Theil der beobachteten Curve entnommenen Werth der Strahlung i berechnen, so stimmen für niedrige Sonnenhöhen die berechneten und beobachteten Werthe der Strahlung ganz gut überein, für grössere Sonnenhöhen dagegen steigt die beobachtete Curve viel steiler aufwärts als die berechnete.

Eine gute Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit denjenigen von Langley war natürlich nicht zu erwarten, da sie unter ganz verschiedenen atmosphärischen Verhältnissen

1) Langley, Professional papers of the signal service Nr. 15, 1884.

2) Die Werthe von A , welche wir in dieser Weise erhalten haben, sind nicht besonders gross. Dass Langley einen so hohen Werth, nämlich 3 Calorien, für die Solarconstant bekommen hat, beruht nicht so sehr auf einer abweichenden Form der Absorptionscurve, als vielmehr auf dem sehr hohen Werth der Gesamtstrahlung, den er unter den günstigsten atmosphärischen Verhältnissen, unter welchen er arbeitete, bekommen hat. So findet er z. B. bei einer Schichtdicke = 1 für Mt. Whitney $i = 1,9$ und für Lone Pine $i = 1,75$ (l. c. p. 120).

ausgeführt sind. Was aber besondere Aufmerksamkeit verdient, ist, dass die beiden Curven Langley's keine Rechenschaft von der starken Zunahme der Sonnenstrahlung bei kleinerer Schichtdicke geben. Dies scheint deutlich darauf hinzzuweisen, dass es einen sehr weiten Spectralbezirk von starker und umfassender Absorption gibt, für welchen die Durchlässigkeitsscoëfficienten p von Langley nicht gelten.

Dass dies Gebiet nicht in dem Spectralbezirk liegt, für welchen Langley genauere Bestimmungen der Coëfficienten ausgeführt hat, ist leicht einzusehen. Bekanntlich geht aus spectralanalytischen Beobachtungen hervor, dass es schon in den sichtbaren Theilen des Spectrums Linien von atmosphärischem Ursprunge gibt; für diese gelten natürlich die Coëfficienten Langley's nicht, welche eine continuirliche Abnahme der Absorption gegen Roth zeigen. Die Breite dieser Linien ist aber so unbedeutend, dass sie im Verhältniss zu der Gesamtstrahlung hier vernachlässigt werden können. Die Linien im Ultraroth, welche Langley gefunden hat, sind von viel grösserer Breite, und einige von diesen dürften wahrscheinlich, wenn sie atmosphärischen Ursprungs sind, zu den starken Variationen der Sonnenstrahlung bedeutend beitragen.

Um die wahre Ursache dieser Variationen zu finden, müssen wir jedoch, glaube ich, zur äussersten Grenze des Sonnenspectrums gehen; es lässt sich nämlich zeigen, dass das steile Ansteigen der Intensität, welches ich beobachtet habe, und das man auch in vielen anderen Beobachtungen wiederfindet, durch die Absorption der Kohlensäure erklärt werden kann. Einerseits habe ich nämlich in einer früheren Arbeit¹⁾ gezeigt, dass gerade in den äussersten Theilen des Sonnenspectrums die Kohlensäure eine sehr kräftige Absorption ausübt, andererseits hat Hr. Lecher schon gezeigt, dass eine Schicht von 1,05 m Kohlensäure 13 Proc. der Sonnenstrahlung bei einer atmosphärischen Schichtdicke von 1.2 noch absorbirt²⁾. Es ist diesen Thatsachen zufolge

1) K. Ångström, Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar 15. Nr. 9. 1889 u. Wied. Ann. 39. p. 267. 1890.

2) Lecher, Sitzungsber. der Akad. d. Wissens. 82. 2. Abth. p. 851. 1881; (in Auszug) Wied. Ann. 12. p. 467. 1881.

und mit Hülfe meiner Bestimmungen über die Absorption der Kohlensäure bei verschiedener Dicke auch möglich, innerhalb gewisser Grenzen die Wärmemenge der Sonnenstrahlung, die in das Absorptionsgebiet der Kohlensäure fällt, anzugeben.

In meiner oben erwähnten Arbeit findet man in den Tabellen 1—3 die soeben erwähnte Absorption der Kohlensäure bei verschiedener Dicke und für verschiedene spectrale Vertheilung der ursprünglichen Wärmeintensität. Die Curven, welche diesen Beobachtungen entsprechen, befolgen im allgemeinen nicht das einfache Absorptionsgesetz; die Absorption innerhalb des Absorptionsbandes der Kohlensäure ist also eine auswählende. Wenn man aber die Verhältnisse, nachdem die Strahlung durch eine Kohlensäureschicht von 0,5 m Dicke gegangen ist, also nur die oberen Theile der Curven in Betracht zieht, so wird die Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und dem einfachen Absorptionsgesetze sehr gut. Man kann also wenigstens als erste Annäherung das Absorptionsgesetz hier anwenden, jedoch nicht, wie es gewöhnlich bei solchen Rechnungen geschieht, auf die Gesamtstrahlung, sondern nur auf denjenigen Theil, welcher der Hauptabsorption unterworfen ist. Ich habe also die Durchlässigkeitsscoëfficienten für die oberen Theile der Curven L_1 , M_1 und M_2 (siehe meine frühere Arbeit p. 12 der schwedischen, p. 277 der deutschen Ausgabe) nach der Formel:

$$i - c = (I - o) p^d$$

berechnet, wo i die ganze durchgehende Strahlung, I die ganze einfallende und c die Strahlung, welche nicht innerhalb des Absorptionsgebietes der Kohlensäure fällt, bezeichnet; p ist der Durchlässigkeitsscoëfficient und d die Schichtendicke der Kohlensäure in Metern bei einem Drucke von 760 mm. Aus diesen Curven habe ich Werthe von p , die zwischen 0,2 und 0,4 liegen, bekommen. Der Unterschied beruht natürlich grösstenteils auf dem Unterschied der ursprünglichen Wärmestrahlung, die in den verschiedenen Curven ganz verschieden ist.

Da ich gefunden habe, dass die Kohlensäureabsorption, nachdem die Strahlen zuerst durch eine Schicht von Kohlen-

säure von 0,5 m Dicke gegangen sind, annäherungsweise dem Absorptionsgesetze folgt, und dass der Coëfficient p zwischen 0,2 und 0,4 liegt, habe ich die Beobachtungen von Hrn. Lecher benutzt, um die Absorption der Kohlensäure in der Atmosphäre zu berechnen.

Die Versuche von Hrn. Lecher wurden so ange stellt, dass er die Absorption der Sonnenstrahlung bei ver schiedener Sonnenhöhe durch eine Schicht Kohlensäure von 1,05 m Länge und 760 mm Druck bestimmte. Er hat die Resultate in einer Tabelle¹⁾ zusammengestellt, indem er die Absorption der Kohlensäureschicht bei verschiedener Sonnenhöhe in Procenten der ganzen Strahlung angegeben hat. Bei grösserer Sonnenhöhe zeigt sich eine ganz bedeutende Absorption; diese nimmt mit sinkender Sonne stark ab und ist schon bei einer Schichtdicke = 3 kaum noch messbar. Obschon die Bestimmungen grosse Schwankungen zeigen, habe ich doch versucht, die Beziehung zwischen der Schichten dicke und der procentischen Absorption durch eine Curve darzustellen. Durch graphische Interpolation wurden die folgenden Zahlen gefunden:

Tabelle 3.

Schichten- dicke <i>d</i>	Absorption durch 1 m Kohlensäure <i>c</i>	Intensität der Sonnenstrahlung <i>i</i>
1,2	13 Proc.	1,40
1,7	6 "	1,11
2,2	3 "	0,95

Die in der Tabelle eingeführten Werthe der Intensität i der Sonnenstrahlung sind aus der Curve, Fig. 3, hergeleitet. Hieraus können wir unter der Annahme, dass wir den Durchlässigkeitsscoëfficienten der Kohlensäure kennen, die Wärmemenge B berechnen, welche bei verschiedener Schichtdicke innerhalb des Absorptionsgebietes der Kohlensäure fällt. Es ist nämlich:

$$B - ci = Bp^{1,05}.$$

In der folgenden Tabelle gebe ich nach dieser Gleichung die Werthe von B für verschiedene Sonnenhöhen und für verschiedene Werthe von p .

1) Lecher, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 82. 2. Abth. p. 860. 1881.

Tabelle 4.

p	Schichtendicke		
	1,2	1,7	2,2
0,2	0,22	0,08	0,03
0,3	0,26	0,09	0,04
0,4	0,30	0,10	0,05

Die Resultate dieser Berechnung sind in der Fig. 3 durch die Curven *a*, *b* und *c* graphisch dargestellt. Wie oben bemerkt, müssen diese Curven wenigstens annäherungsweise dem Absorptionsgesetze folgen. Dies ist auch der Fall mit denjenigen Curven, welche aus den Werthen $p = 0,2$ und $p = 0,3$ berechnet sind, nicht aber mit der aus $p = 0,4$ berechneten. Wir schliessen hieraus, dass 0,4 ein zu hoher Werth für p ist.

Diese Resultate können wir auch in einer anderen Weise bestätigen. Wir können nämlich für verschiedene Werthe von p berechnen, wie viel von der ursprünglichen Wärme eine Kohlensäureschicht von 1 m Dicke durchlässt. Danach können wir nach den gegebenen Curven *a*, *b* und *c* die Dicke einer atmosphärischen Schicht von gleicher Wirkung suchen und so auf den durchschnittlichen Kohlensäuregehalt der Atmosphäre schliessen. Diese Resultate können wir endlich mit den durch direkte Messungen des Kohlensäuregehaltes gefundenen Resultaten vergleichen.

In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Werthe von p und die entsprechenden Werthe von B für die Schichtendicke 1,2 zusammengestellt; ferner ist in der dritten Column die durch 1 m Kohlensäure durchgelassene Wärme i angegeben, in der vierten die Dicke einer atmosphärischen Schicht d , welche eine gleiche Wirkung ausübt, in der fünften die Kohlensäuremenge L der Atmosphäre in Metern bei 760 mm Druck, in der sechsten endlich der durchschnittliche procentische Kohlensäuregehalt k , auf normalen Barometerstand bezogen.

Tabelle 5.

p	B	i	d	L	k
0,2	0,22	0,044	0,8	1,25	0,0156
0,3	0,26	0,078	0,6	1,67	0,0208
0,4	0,30	0,12	0,4	2,50	0,0312
					20*

Was nun den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre betrifft, so sind zwar zahlreiche Bestimmungen hierüber an der Erdoberfläche von verschiedenen Forschern ausgeführt, die Beobachtungsfehler bei diesen Bestimmungen sind indess im allgemeinen gross. Wenn wir nur die letzten Untersuchungen, in welchen genauere Methoden angewandt sind, in Betracht ziehen, so finden wir Werthe des Kohlensäuregehaltes, welche im allgemeinen zwischen 0,02 und 0,04 Proc. liegen. Die neuesten Bestimmungen von Muntz und Aubin¹⁾ geben im allgemeinen niedrige Werthe, nämlich für Vincennes 0,0284, für Cap Horn 0,0256, für das Atlantische Meer 0,0270. Für die schwedische Ostküste (Waxholm) hat Hr. Dr. Selander²⁾ als Mittel aus 263 Bestimmungen 0,0303 gefunden (mit Anwendung der Methode von Pettenkofer).

Wenn wir also den ungefähren Kohlensäuregehalt an der Erdoberfläche ziemlich gut kennen, so wissen wir dagegen sehr wenig von der Ausbreitung der Kohlensäure in den oberen Luftsichten. Hierüber gibt es nur wenig zuverlässige Beobachtungen. Muntz und Aubin haben den Kohlensäuregehalt auf dem Pic du Midi (Pyrenäen, Höhe 2877 m) gleich 0,0286 gefunden; bei der Expedition nach Mount Whitney (Californien, Höhe 3530 m) wurden auch einige Bestimmungen des Kohlensäuregehaltes gemacht, welche als Mittel 0,0194 Proc., also einen sehr niedrigen Werth ergaben.³⁾ Durch diese letzten Bestimmungen wird es sehr wahrscheinlich, dass der procentische Kohlensäuregehalt der Atmosphäre mit der Höhe abnimmt. Wenn dieser Gehalt schon im ersten Drittel der Atmosphäre von 0,030 bis 0,025 auf 0,02 abnimmt, so ist es wohl wahrscheinlich, dass der durchschnittliche Werth des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre unter 0,02 Proc. liegt, also den Werth 0,03 nicht erreichen wird.

1) Muntz u. Aubin, *Compt. rend.* **92**. p. 1229. 1881; **93**. p. 797. 1881; **96**. p. 1793. 1883 und **98**. p. 487. 1884.

2) „Luftundersökningar vid Vaxholms fästning 1885—1886“, *Inaug.-Diss.* Stockholm 1887.

3) Muntz u. Aubin, *Professional papers of the signal service* Nr. 15, p. 208. 1884.

Hieraus folgt, dass wir die möglichen Werthe des Durchlässigkeitsscoëfficienten der Kohlensäure für die Sonnenstrahlung, die zu uns gelangt, auf 0,2—0,3 beschränken müssen. Dies ist der Durchlässigkeitsscoëfficient, wenn die Schichtendicke in Metern ausgedrückt ist; wenn wir aber die Kohlensäureschicht, die in einer Atmosphäre enthalten ist, als Einheit nehmen, finden wir den entsprechenden Coëfficienten p_1 für $L = 1,25$: $(p)^{1,25} = (0,2)^{1,25} = p_1 = 0,134$, und für $L = 1,67$: $(0,3)^{1,67} = p_1 = 0,134$.

Als Resultat dieser Betrachtung folgt also, dass ein beträchtlicher Theil der Sonnenstrahlung bei grosser Sonnenhöhe in den Spectralbezirk der Kohlensäureabsorption fällt, dass ferner bei einer Schichtendicke von 1,2 zwischen 0,22 und 0,26 Calorien oder 15,8—18,6 Proc. der ganzen Strahlung diesem Gebiete angehören kann, und dass dieser Theil der Strahlung besonders stark absorbiert wird, indem der Durchlässigkeitsscoëfficient um 0,134 liegt, also bedeutend kleiner ist als der kleinste von Langley angegebene.

Es ist jetzt zu zeigen, wie weit die oben gefundenen Resultate mit unseren Beobachtungen über die Sonnenstrahlung übereinstimmen. Wir können dann die Strahlung i bei einer Schichtendicke d durch:

$$i = A_1 p_1^d + A_2 p_2^d,$$

ausdrücken, in welcher Formel A_1 und p_1 der schwachen Absorption, A_2 und p_2 der starken Kohlensäureabsorption entsprechen; dabei kann p_1 als ein Mittelwerth der Coëfficienten Langley's betrachtet werden. Weil diese Kohlensäureabsorption schon bei einer Schichtendicke von 3 beinahe vollständig vollendet ist, so können wir A_1 und p_1 aus dem unteren Theil der Sonnenstrahlungskurve bestimmen und also die früher angewandten Werthe (s. p. 302) von A_1 und p_1 benutzen. Wenn wir jetzt die oben gefundenen Werthe von p_2 einsetzen, so finden wir:

$$i = 1,56 \times 0,786^d + 2,45 \times 0,134^d.$$

Folgende Tabelle dient zur Vergleichung der Beobachtungen und der nach obiger Gleichung berechneten Werthe.

Tabelle 6.

<i>d</i>	<i>i</i> Ber.	<i>i</i> Beob.	Diff.
1,5	1,207	1,21	+0,003
2,0	1,008	1,00	-0,008
2,5	0,870	0,87	-0,000
3,0	0,763	0,76	-0,008
4,0	0,596	0,60	+0,004
5,0	0,468	0,47	+0,002

Die Uebereinstimmung kann wohl als eine vollständige angesehen werden. Es ist also gezeigt, dass das steile Ansteigen der Strahlungsintensität bei grosser Sonnenhöhe, für welches die Durchlässigkeitsscoefficienten Langley's keine Auskunft geben, durch die Kohlensäureabsorption erklärt werden kann.

Wenn wir uns jetzt von dem hier angeführten, leider nur sehr beschränkten Beobachtungsmaterial zu den Bestimmungen der Sonnenstrahlung durch verschiedene andere Forscher wenden, so zeigen sich ganz bedeutende Abweichungen, indem theils die Intensität für dieselbe Sonnenhöhe bedeutende Schwankungen unterworfen ist, theils auch die Krümmung der Intensitätscurve für verschiedene Tage verschieden ist. Das letztere lässt sich auch durch die Kohlensäureabsorption gut erklären. Sobald nämlich der Kohlensäuregehalt, wenn auch nur sehr unbedeutend, wächst, muss die Absorption durch Kohlensäure früher vollendet sein und die von uns beobachtete Strahlungscurve sich besser dem einfachen Absorptionsgesetz anschliessen.¹⁾

Hiermit will ich jedoch nicht behaupten, dass die Kohlensäureabsorption die einzige Ursache der oben erwähnten Variationen der Sonnenstrahlung ist. In der Atmosphäre gibt es gewiss noch andere veränderliche Bestandtheile, die eine Absorption des ultraroten Theiles des Sonnenspectrums hervorbringen, z. B. Wasserdampf. Auch die schwache Absorption muss beträchtlichen Veränderungen unterworfen

1) Hr. O. Frölich hält dafür, dass das einfache Absorptionsgesetz für die Sonnenstrahlung vollständig exact ist (Wied. Ann. 30. p. 582. 1887). Wenn es in Berlin so ist, so könnte dies vielleicht erklärt werden durch den grösseren Kohlensäuregehalt, der eine Folge des continentalen Klimas und der Nähe der grossen Stadt ist.

sein. Diese Absorption, welche der von Langley nachgewiesenen entspricht, beruht nämlich wahrscheinlich grösstentheils auf den festen Partikelchen der Atmosphäre. Dies scheint schon aus den Beobachtungen von Langley selbst hervorzugehen und gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die fast ganz vollständige Uebereinstimmung dieser Absorption mit der von mir bei trüben Medien gefundenen.¹⁾ Auch die Coefficienten p von Langley lassen sich nämlich ziemlich gut als Functionen der Wellenlänge ausdrücken in der Form:

$$p = e^{-\pi \lambda^{-x}},$$

wo λ die Wellenlänge, x und z Constanten sind.

Ein wichtiger Zweck, welchen man bei Bestimmungen der Veränderungen der Gesamtstrahlung der Sonne verfolgt, ist die Berechnung der sogenannten Solarconstanten oder der Strahlung ausserhalb der Atmosphäre. Eine solche Berechnung der Solarconstanten ist jedoch namentlich aus dem Grunde nicht berechtigt, weil es ohne Zweifel Wärmestrahlen gibt, welche schon in den obersten Schichten der Atmosphäre absorbirt werden. Wenn wir daher die aufgestellte Formel auch nicht benutzen dürfen, um den wahren Werth der Solarconstante zu ermitteln, so können wir doch mit Hülfe derselben den kleinsten Betrag angeben, welchen die zwei Theile — diejenige Strahlung, welche schwach und diejenige, welche von der Kohlensäure stark absorbirt wird — ausserhalb der Atmosphäre haben. Wenn wir $d=0$ setzen, finden wir $i=4$.

Obschon dieser Werth der Strahlung ausserhalb der Atmosphäre grösser ist, als man bis jetzt für die Solarconstanten angegeben hat,²⁾ so zweifle ich doch nicht daran, dass der Werth dieser Constanten bedeutend grösser ist, weil es, wie oben gesagt, möglich, ja sogar wahrscheinlich ist, dass es Sonnenstrahlen von bedeutender Stärke gibt, welche niemals zu uns gelangen.³⁾

Stockholms Högskolas Fysiska Inst., Juni 1889.

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förhandlingar Nr. 6. p. 385. 1888 und Wied. Ann. 36. p. 715. 1889.

2) Pouillet hat 1,8, Violle 2,5, Langley 3 gegeben.

3) S. meine vorige Abhandlung p. 27 der schwedischen, p. 292 der deutschen Ausgabe.

VIII. *Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten, Wasser und Petroleum, in weiten Röhren;* *von H. Merczyng.*

1. Hervorragende mathematische Schwierigkeiten hat bis jetzt die endgültige theoretische Lösung des Problems von der Bewegung der Flüssigkeiten in weiten Röhren unmöglich gemacht. Die scharfsinnigen Untersuchungen von Moseley¹⁾ und Boussinesq²⁾ brachten es auch nicht zu allgemein gültigen Resultaten in diesem Gebiet der Hydrodynamik, wie solche durch Neumann's und Poiseuille's Arbeiten für die Bewegung der Flüssigkeiten in capillaren Röhren gegeben sind. Andererseits aber kann man bis jetzt auch aus den zahlreichen experimentellen Untersuchungen, die hauptsächlich zu technischen Zwecken an verschiedenen Wasserleitungen vorgenommen wurden, keine definitiven Schlüsse über diesen Gegenstand ziehen. Die bis jetzt aufgestellten empirischen Formeln kann man in drei Haupttypen sondern:

a) $id = Cv^k$, b) $id = Av^2 + Bv^{\frac{3}{2}}$, c) $id = Av^2 + Bv$,
wobei i der Verlust des hydraulischen Druckes auf die Längeneinheit der horizontalen Röhre, d der Halbmesser der Röhre, v die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeit in einem gegebenen verticalen Schnitt der Röhre ist, A , B , C , k Constanten bedeuten, die jedoch bei einigen Autoren noch vom Halbmesser abhängen.³⁾

Die grosse Mannigfaltigkeit der verschiedenen Formeln zeigt schon, dass sie keine wissenschaftliche Bedeutung haben können, wobei noch in Betrachtung zu ziehen ist, dass sehr viele der Formeln aus Beobachtungen an alten Wasser-

1) Moseley, Phil. Mag. **41**. p. 394; **42**. p. 349. 1871.

2) Boussinesq, Mém. présentés par divers savants à l'Acad. des Sciences. **23**. **24**. 1877.

3) Die Formeln von St. Venant und die zweite von Darcy gehören z. B. dem ersten Typus, die Formel von Weissbach dem zweiten, die von Prony und die erste von Darcy dem dritten.

leitungen gezogen sind, also solchen, bei welchen der Halbmesser wegen Anhäufung von Ablagerungen keinen constanten, dem theoretischen gleichen Werth hat. Dabei waren alle bisherigen experimentellen Untersuchungen über die Bewegung des Wassers in breiten Röhren ausschliesslich mit Wasser gemacht, sodass in den empirischen Formeln unmöglich der Einfluss der physikalischen Constanten der gegebenen Flüssigkeiten auf das Phänomen sich bemerkbar machen konnte.

2. Theoretisch genommen ist es wahrscheinlich, dass die Umwandlung der potentiellen Energie des Flüssigkeitsdruckes in kinetische bei der Bewegung der Flüssigkeit in der Röhre zu zwei hauptsächlichen Nebenumwandlungen Anregung gibt. Die erste hiervon ist dieselbe, wie bei der Bewegung in capillaren Röhren — es ist die Umwandlung eines Theiles der kinetischen Energie in Wärme, hervorgerufen durch die innere Reibung der einzelnen Schichten der bewegten Flüssigkeit gegeneinander. Wenn wir die Newton'sche Hypothese über die Reibung annehmen, so wäre der Druckverlust diese Ursache analytisch durch einen Ausdruck von der Form $a\eta v$ dargestellt, wo η der Coëfficient der inneren Reibung der Flüssigkeit, v die mittlere Geschwindigkeit, und a eine Constante ist. Zweitens aber gibt die Bewegung der Flüssigkeiten in weiten Röhren noch zu einem anderen Verluste der Energie Gelegenheit: es sind das die Flüssigkeitswirbel. Wenn die inneren Wände der Röhre auch sehr glatt sind, so finden doch immer Wirbel statt, wenn der Durchmesser eine gewisse Grösse überschritten hat. Man kann dies sehr leicht vermittelst eines Versuches mit einer durchsichtigen Glasröhre prüfen, wenn man in das Wasser Holzspäne einstreut. Der Verlust des Flüssigkeitsdruckes durch die Bildung der Wirbel muss aber die Form $\frac{1}{2}mv^2$ haben, oder er muss für die Einheit des Volumens dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit und dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit proportional sein. Ueberhaupt also kann man für den Druckverlust bei der Bewegung der Flüssigkeiten in weiten Röhren die angenäherte Formel annehmen:

$$(I) \quad id = a\eta v + b\delta v^2,$$

wo δ das specifische Gewicht bedeutet, wobei aber die Formel jedenfalls nur als angenähert betrachtet werden kann, da wir die wirklichen Werthe v der Geschwindigkeiten in verschiedenen Punkten eines verticalen Schnittes der Röhre nicht kennen, und sie willkürlich durch das Integral $v = 4/\pi d^2 \int v d\Omega$, wo $d\Omega$ ein Element des verticalen Schnittes, ersetzen. Die Coëfficienten a und b der Formel (I) stellen dabei Functionen des Halbmessers der Röhre und wahrscheinlich auch des Röhrenmaterials vor.

3. Um die Richtigkeit der Formel (I) zu prüfen, mussten experimentelle Untersuchungen über den Ausfluss durch weite Röhren mit wenigstens zwei physikalisch wo möglich verschiedenen Flüssigkeiten vorgenommen werden. Für die eine Flüssigkeit wurde Wasser, für die andere kaukasisches Petroleum gewählt. Diese letztere Flüssigkeit, von der ich über genügendes Quantum (bis zu 1000 Liter) verfügen konnte, hat das specifische Gewicht 0,822 bei 14° C., der Coëfficient der inneren Reibung ist nach den Bestimmungen von Petroff¹⁾ für 17,5° C. 0,00019 (Milligramm, Millimeter, Secunde). Der entsprechende Coëfficient für Wasser für dieselbe Temperatur ist nach Petroff 0,000105.

Als Röhrenmaterial wurden schmiedeeiserne Gasröhren von drei verschiedenen Calibern angewendet. Die mittleren Durchmesser der Röhre, durch Wägung des die Röhre erfüllenden Wassers bestimmt, waren für die Röhre I 21,2 mm, für II 26,2 mm, für III 45,25 mm.

Die Untersuchungen selbst wurden folgendermassen angestellt. Die zu untersuchende Flüssigkeit (Wasser oder Petroleum) wurde in ein weites und flaches Gefäß von Zink eingegossen, welches mit einer weiten (0,4 m) verticalen Röhre versehen war. Die horizontalen Röhren, in denen man die Bewegung untersuchte, wurden an das verticale Rohr befestigt. Auf diese Weise konnte man mit einer beschränkten Menge von Flüssigkeit (1000 l) Drucke erhalten, für welche die mittlere Geschwindigkeit der Bewegung der Flüssigkeit in der horizontalen Röhre bis zu 2 m pro Secunde gesteigert werden konnte.

1) Petroff, Experimentaluntersuchungen über die Reibung der Flüssigkeiten, Petersburg 1886 (russisch).

Der Flüssigkeitsdruck in der Röhre wurde vermittelst piezometrischer Glasröhren bestimmt, welche in solcher Entfernung von der verticalen Röhre in die Wandung der horizontalen Röhren eingesetzt wurden, dass die Flüssigkeit in den letzteren keine Contraction mehr erlitt. Dabei wurde genau darauf geachtet, dass die unteren Enden des Piezometers nicht in die horizontale Röhre hineinragten, damit auf solche Weise nicht besondere Wirbel entstünden.

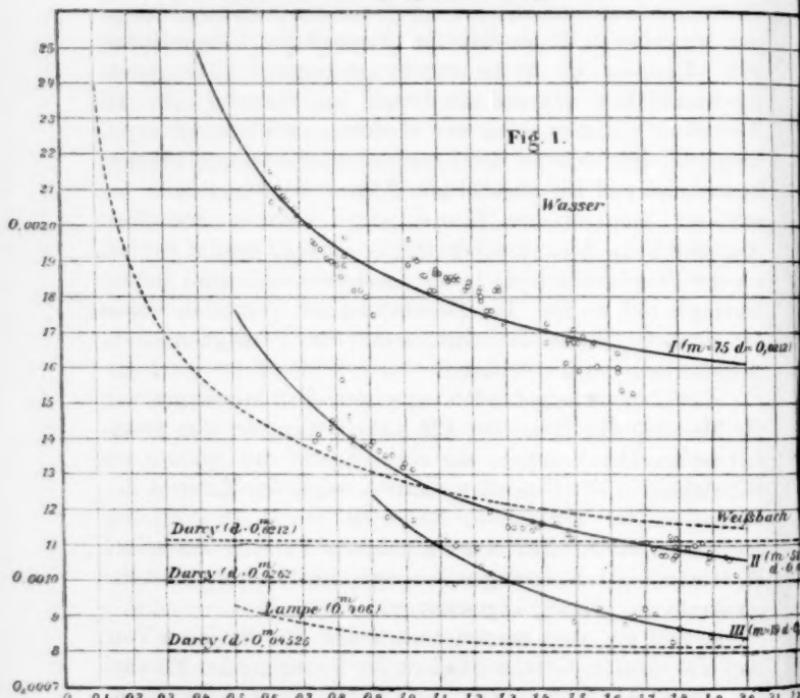
Bei jedem Versuch wurden zwei Bestimmungen vorgenommen. Erstens wurde der piezometrische Druck in der Glasröhre bestimmt, welcher auf Grund der bekannten Länge der horizontalen Röhre den Druckverlust pro Längeneinheit gab. Zweitens wurde die zugehörige mittlere Flüssigkeitsgeschwindigkeit während der Dauer des Versuches (40—80 Secunden) bestimmt, wozu man wiederum zwei Bestimmungen brauchte: der während des Versuches ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge und der zugehörigen Zeit. Vermittelst einer besonderen mechanischen Einrichtung konnte in demselben Augenblick das Secundenchronometer in Gang gesetzt werden, wo der Flüssigkeitsstrahl in ein besonderes calibrirtes Gefäss hineingeleitet wurde. Bei Beendigung des Versuches wurde auf ähnliche Weise die Zeit, wann der Flüssigkeitsstrahl unterbrochen wurde, bestimmt.

Von den vorhergehenden experimentellen Messungen war die Messung der Höhe der Flüssigkeitssäule, die den piezometrischen Druck angab, die schwierigste: das Niveau der Flüssigkeit in der Glasröhre variierte wegen der Existenz der Wirbel in der horizontalen Röhre bis auf $\pm 0,5$ Proc. der gesamten Höhe. Für einen gegebenen Versuch wurde der Mittelwerth der Ablesungen, corrigirt auf die Capillaritätskonstante des Glases, angenommen.

4. Auf die oben beschriebene Weise war für jeden Versuch die mittlere Geschwindigkeit der Bewegung der Flüssigkeit v und der Druckverlust i pro Längeneinheit der horizontalen Röhre bestimmt. (Die Länge der drei zu den Versuchen gebrauchten Röhren war I. 2402 mm, II. 3035 mm, III. 4266 mm). Aus diesen Daten konnte für jeden Versuch, also für jede gegebene Geschwindigkeit, die Function $A=id/v^2$ bestimmt werden. Wenn die Hypothese I. über den bino-

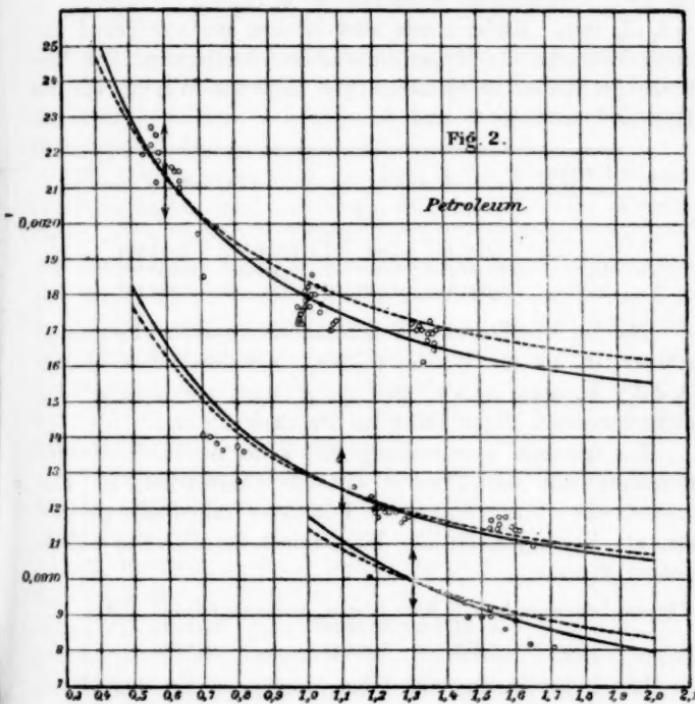
mischen Ausdruck des Druckverlustes mit der Wirklichkeit im Einklang ist, so muss $A = a\eta/v + b\delta$ sein, also die Curve, die die Veränderung A in Function von v vorstellt, muss eine Hyperbel sein, deren Parameter Functionen der Natur der Flüssigkeit und des Röhrendurchmessers sind.

Zur Bestimmung der Form der Abhängigkeit der Function A von v wurden im ganzen 243 Versuche angestellt, davon 145 mit Wasser, 98 mit Petroleum. Wir theilen hier das umfangreiche Zahlenmaterial nicht mit, da daselbe weit anschaulicher graphisch dargestellt werden kann.



In Fig. 1 (Wasser) sind die Versuche mit Wasser dargestellt. Die Abscissen stellen die mittleren Geschwindigkeiten v in Metern pro Secunde, die Ordinaten die Werthe der Function A , für v in Metern pro Secunde und d in Millimetern ($A = id/v^2$) dar. Auf der Fig. 2

(Petroleum) ist dasselbe für die andere Flüssigkeit geschehen. Die vollen Curven auf beiden Figuren stellen die Hyperbeln dar, welche für jede gegebene Röhre auf Grund der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden.¹⁾



Der Verlauf der Hyperbeln zeigt, dass diese Function wirklich in den Grenzen des Versuchs den Verlauf des Phänomens darstellen kann, da die einzelnen Abweichungen sich in den Versuchsfehlergrenzen bewegen.

1) Die punktierten Curven auf der Figur Petroleum stellen die Wasserkurven für dieselben Röhren, nochmals zum Vergleich gezeichnet, dar. Auf der Fig. 1 sind noch die empirischen Curven für Wasser und unsere Röhren nach Weissbach, Darcy und die Curve von Lampe gezeichnet (für Röhrendurchmesser 0,406 m), um zu zeigen, wie dieselben von der Wirklichkeit abweichen.

Die Hypothese kann noch auf eine andere Weise geprüft werden. Wenn wir die Coefficienten der Veränderlichen v , bez. v^2 in der Formel (1) mit α , bez. β bezeichnen, also $\alpha = a\eta$ und $\beta = b\delta$, so müssen für eine gegebene Röhre und für zwei verschiedene Flüssigkeiten $\alpha_1 : \alpha_2 = \eta_1 : \eta_2$ und $\beta_1 : \beta_2 = \delta_1 : \delta_2$ sein. Andererseits aber können wir auf Grund unserer Versuche die Hyperbelparameter bestimmen. Die Methode der kleinsten Quadrate gab folgende Werthe für die Hyperbelparameter α und β :

Durchm. der Röhre d	Wasser		Petroleum	
	α	β	α	β
21,2 mm	0,000 457	0,001 401	0,000 502	0,001 294
26,2 "	0,000 484	0,000 817	0,000 523	0,000 791
45,25 "	0,000 618	0,000 526	0,000 768	0,000 405

Da der Coefficient der inneren Reibung für Petroleum grösser ist, als für Wasser ($\eta_2 > \eta_1$) und die Dichte kleiner ($\delta_2 < \delta_1$), so muss $\alpha_2 > \alpha_1$ und $\beta_2 < \beta_1$ sein, was auch mit der vorhergehenden Figur völlig in Einstimmung ist.

Die specielle Vergleichung gibt keine genaue Uebereinstimmung mit der Theorie für die Coefficienten α . Die theoretischen Coefficienten für Petroleum fallen alle grösser aus, als diejenigen, die das Experiment liefert. Die Coefficienten β sind:

Für das Petroleum ber. I. Rohr 0,00116, bestimmt 0,00129, Diff. -13,
" " " II. " 0,00063 " 0,00079 " -11,
" " " III. " 0,00043 " 0,00040 " + 3.

Die Uebereinstimmung kann, wenigstens in den Grenzen des Versuches, als eine ziemlich genügende angesehen werden.

Die Abweichung mit einem und demselben Vorzeichen für die Coefficienten α bei allen Röhren ist vielleicht auf ungentügende Genauigkeit der Bestimmung des Werthes des Coefficienten der inneren Reibung für kaukasisches Petroleum ($\eta_2 = 0,0319$) zurückzuführen.

Für beide Flüssigkeiten werden die Coefficienten α grösser, die Coefficienten β kleiner mit dem Röhrendurchmesser.

Petersburg, Labor. des Ing.-Inst.

IX. *Inhalt eines Gefäßes in verschiedenen Abständen vom Erdmittelpunkte nach Al Khazini und Roger Baco;*
von Eilhard Wiedemann.

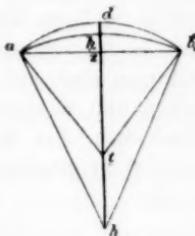
Mehrfach habe ich auf Beziehungen zwischen den Arbeiten Roger Baco's (sec. XIII) und denen der Araber aufmerksam gemacht. Ich erlaube mir dazu einen weiteren Beitrag zu liefern.

Roger Baco¹⁾ stellt den Satz auf: Ein mit Wasser gefülltes Gefäß fasst an einem tieferen Ort mehr Wasser, als an einem höheren. Denselben Satz finden wir bereits in der über hundert Jahre früher verfassten Wage der Weisheit von Al Khazini²⁾ (sec. XII): Flüssigkeiten erfüllen in Gefäßen einen grösseren Raum, wenn sie in der Nähe des Weltmittelpunktes sich befinden, einen kleineren, wenn sie weiter von demselben entfernt sind. Als Weltmittelpunkt wird der Erdmittelpunkt betrachtet.

Die beistehende Figur erläutert den Beweis. Befindet sich die Oeffnung des Gefäßes ab in der Entfernung hz bez. ℓz vom Erdmittelpunkt h bez. ℓ , so ist die Oberfläche des Wassers ahb bez. adb ein Theil der um den Erdmittelpunkt h bez. ℓ mit den Radien ha bez. ℓa beschriebenen Kugeln. Der Beweis schliesst mit den Worten, „so nimmt der Inhalt des Gefäßes in verschiedenen Abständen von dem Erdmittelpunkt um den Zwischenraum zwischen zwei Kugelflächen zu“.

Auch Roger Baco beweist seinen Satz aus der Kugelgestalt der Wasserflächen, die sich über dem Gefäß erheben, doch ist seine Entwicklung etwas schwerfälliger als die des Arabers. Wir sehen daraus, wie vollkommen er von der Vorstellung der Kugelgestalt der Erde durchdrungen war.

1) Roger Baco, *Opus majus. Distinctio III. cap. X* ed. Jebb p. 72.
 2) ed. Khanikoff, *Journ. Amerie. Oriental Soc.* 6. p. 38. 1857.



**X. Nachtrag zu der Abhandlung:
„Ueber die scheinbare Polarität des Lichtes bei
den Talbot'schen Linien“;
von B. Walter.**

In diesem Aufsatze sind durch ein Missverständniss p. 104 Zeile 19 v. oben hinter den Worten: „gleichfalls in das Minimum hinein“ die folgenden Zeilen weggelassen worden:

„Das letztere wird demnach bei dieser Stellung des Plättchens mit grosser Schärfe zu Stande kommen und ebenso natürlich das ganze Talbot'sche Spectrum. Wird das Plättchen dagegen von der Breitseite des Prismas her in den einfallenden Strahl geschoben, so verschieben sich auch jene secundären Minima in entgegengesetzter Richtung, lagern sich also, vorausgesetzt, dass die Grössenverhältnisse die richtigen sind, auf die benachbarten Maxima, verdunkeln die selben und bewirken so das Ausbleiben des Talbot'schen Spectrums, das wohl nicht blos Brewster allein in Verwunderung gesetzt hat.“
